

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen,
J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-
Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mühlheim-Ruhr, F.
FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.),
F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-
Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Gro-
ningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad,
W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-
Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-
München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau,
R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B.,
A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle,
H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg,
L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann

in Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden
stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 27. Februar 1930

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
R. LORENZ† und H. SCHMITT-Frankfurt a. M.: Über das Gleichgewicht von Thallium und Blei mit Thallium-1-Chlorid und Bleichlorid im Schmelzfluß. Mit 9 Figuren im Text. (11. Dezember 1929.)	129
A. SIEVERTS und A. GOTTA-Jena: Über die Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe. II. (Die Dichtebestimmungen mitbearbeitet von S. HALBERSTADT.) Mit 3 Figuren im Text. (14. Januar 1930.)	155
GERHART JANDER und FRANZ BUSCH-Göttingen: Über die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumpräparaten aus dem Carnallit. II. (15. Januar 1930.)	165
J. H. DE BOER und J. D. FAST-Eindhoven: Über die Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide. II. Näheres über Zirkonium. Mit 11 Figuren im Text. (1. Januar 1930.)	177
J. H. DE BOER und J. BROOS-Eindhoven: Die Reindarstellung der Hafniumsalze. (3. Januar 1930.)	190
J. H. DE BOER und J. D. FAST-Eindhoven: Über die Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide. III. Hafnium. Mit 5 Figuren im Text. (1. Januar 1930.)	193
ERNST MÜLLER und ANTON LUBER-Heidelberg: Über die Dissoziation der Kohlensäure und über ihre Einwirkung auf metallisches Nickel unter Druck. Mit 2 Figuren im Text. (19. Januar 1930.)	209
Z. HERRMANN: Über die Struktur des Strontiumchlorid-Hexahydrats. (27. Januar 1930.)	231
B. S. SHARMA-Lahore (Indien): Die Oxydation und Photooxydation von Alkali- und Ammoniumrhodanid. (19. Oktober 1929.)	237
A. HANTZSCH und F. ROSENBLATT Leipzig: Über die Konstitution der Platintetramminsalze. Mit 6 Figuren im Text. (28. Dezember 1929.)	241
G. v. HEVESY und E. LÖWENSTEIN-Freiburg i. Br.: Über Subhaloide der Homologen des Quecksilbers. (11. Dezember 1929.)	266
Z. KARAOGLANOV und D. TSCHAWDAROV-Sofia: Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen, bei welchen Bromverbindungen des Bleis entstehen. (15. Januar 1930.)	273

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- N. KURNAKOW und I. ANDREJEWSKY: Über die Derivate des Platotetraminchlorids. (21. Januar 1930.)
- F. KRAUSS und E. BRUCHHAUS: Reaktionen zwischen gelösten Stoffen bei Belichtung mit kurzwelligen Strahlen. (22. Januar 1930.)
- P. ASKENASY und R. ROSE: Über die Erzeugung von Baryumoxyd aus Baryumkarbonat. (23. Januar 1929.)
- P. ASKENASY und R. ROSE: Zur Kenntnis der Herstellung von Wasserstoff-superoxyd. (23. Januar 1930.)
- A. BALANDIN: Über eine eigentümliche Leuchtreaktion der Schwefelsäure. (24. Januar 1930.)
- N. SCHISCHKIN: Wasserfreie Aluminiumalaune. (25. Januar 1930.)
- E. WIBERG: Strukturprinzipien der Borwasserstoffe. (25. Januar 1930.)
- C. H. JOHANSSON: Bemerkungen über das System Cu-Zn. (27. Januar 1930.)
- A. v. ANTROPOFF und E. FALK: Der Schmelzpunkt des Ca und das System Calcium-Calciumnitrid. (29. Januar 1930.)
- G. TAMMANN und W. CRONE: Zur Rekristallisation der Metalle. (31. Jan. 1930.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags.)

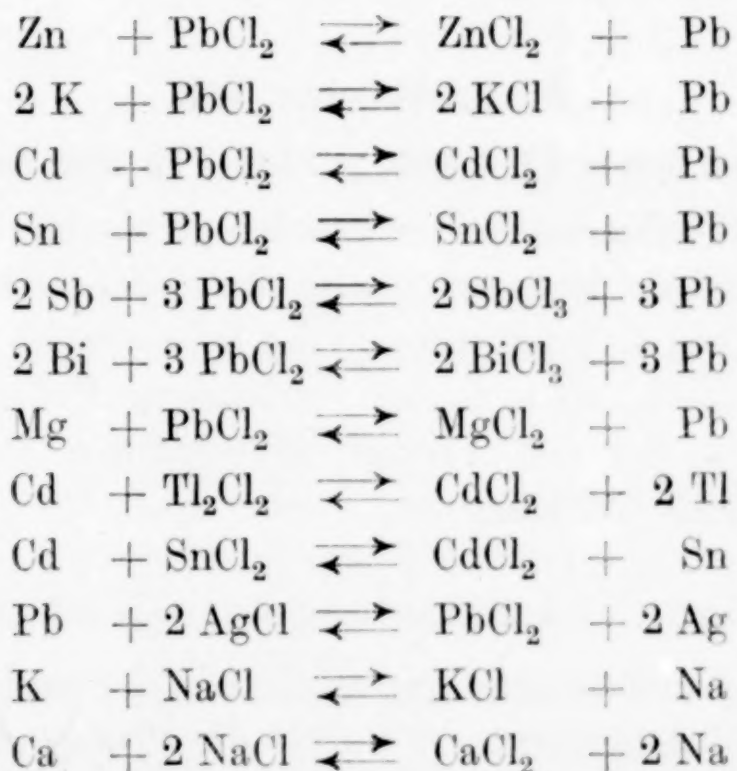
Über das Gleichgewicht von Thallium und Blei mit Thallium-I-Chlorid und Bleichlorid im Schmelzfluß.

Von R. LORENZ † und H. SCHMITT.

Mit 9 Figuren im Text.

Einführung.

Unter R. LORENZ wurden im physikalisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M. eine Reihe von Untersuchungen über Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß ausgeführt, um Material zur Stütze seines thermodynamisch abgeleiteten Massenwirkungsgesetzes für kondensierte Systeme¹⁾ zu sammeln. Bei den aufgeführten bisher bearbeiteten schmelzflüssigen Systemen:



und bei dem dieser Arbeit zugrunde gelegten Gleichgewicht zwischen Thallium und Blei mit Thallium-(1) chlorid und Bleichlorid bestehen die Gleichgewichte aus 3 Phasen: Gasphase und zweiflüssige Phasen (Salz- und Metallphase), so daß nach der Phasenregel zwei Freiheiten

¹⁾ R. LORENZ, Das Gesetz der chemischen Massenwirkung.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 187.

vorhanden sind, also über eine Konzentration und die Temperatur verfügt werden kann. Das zur Untersuchung stehende System



schließt den Kreis der Untersuchungen



und gewinnt besonderes Interesse dadurch, daß eine eingehende Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Gleichgewichtseinstellung ausgeführt werden konnte; im Gegensatz zu vielen derartigen Systemen erwies es sich nämlich als temperaturabhängig. Von den vier theoretisch möglichen Formulierungen:



wird bis zur späteren Klärung der Errechnung der Mol- bzw. Atomprozent die erste Gleichung zugrunde gelegt.

A. Praktischer Teil.

1. Das System $2\text{Tl} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{TlCl} + \text{Pb}$ ohne Zusatz.

Bei den verschiedenen Versuchstemperaturen stellten sowohl Salz- als Metallphase homogene Schmelzen dar. Über Verbindungsbildungen einzelner Komponenten in der Schmelze ist nichts bekannt; es erscheint fraglich, ob z. B. die Verbindung $\text{PbTl}_2^3)$, die sich bei 374° ausscheidet, bei den Versuchstemperaturen 500° bis 700° in der Schmelze noch beständig ist.

Einstellung und Fixierung der Gleichgewichte.

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte in der im hiesigen Institut bewährten Schüttelapparatur, wobei die Temperaturen thermoelektrisch gemessen wurden. Als Ausgangsstoffe wurden die jeweils reinsten Präparate von MERCK oder KAHLEBAUM verwendet. Die

¹⁾ R. LORENZ u. W. FRAENKEL u. SILBERSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 131 (1923), 247.

²⁾ R. LORENZ u. W. FRAENKEL u. SILBERSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 137 (1924), 204.

³⁾ Erstarrungskurve nach LEWKONJA, Z. anorg. Chem. 52 (1907), 454.

Versuchsröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas wurden eine halbe Stunde bei konstanter Versuchstemperatur geschüttelt und in Tetrachlorkohlenstoff abgeschreckt. Wie bei den bisher untersuchten Gleichgewichten wurde zunächst festgestellt, daß der Äquivalenzpunkt von beiden Seiten zu erreichen ist. Man erhält ihn, wenn man äquivalente Mengen Pb und TlCl oder Tl und PbCl₂ schüttelt. Es liegt also ein echtes heterogenes Gleichgewicht vor. Bei der weiteren Prüfung zeigte es sich, daß man bei Tl und PbCl₂ als Ausgangsmaterial die Punkte der ganzen Kurve erhalten konnte, während man bei Pb und TlCl selbst bei großem Überschuß einer Komponente nur den mittleren Bereich der Kurve erhielt (Tabelle 1.)

Tabelle 1.

Pb : TlCl	Tl : PbCl ₂	Mol-% TlCl	Atom-% Pb
7 : 1		84,10	96,20
8 : 1		82,85	96,65
	1 : 0,5	79,3	97,2
	1 : 1	65,9	98,1
1 : 5		98,25	84,65
1 : 6		98,30	82,05
	5,25 : 1	98,85	78,50

Tabelle 2.

Das System bei der Versuchstemperatur 500°.

Nr.	Tl:PbCl ₂	Pb:TlCl	Mol-% TlCl	Atom-% Pb	Nr.	Tl : PbCl ₂	Pb : TlCl	Mol-% TlCl	Atom-% Pb
1	1 : 1,5		50,13	99,51	20	2 : 1		96,82	92,16
2	„		49,88	99,48	21	„		97,01	90,71
3	„		50,01	99,41	22		1 : 2	97,32	90,10
4	1 : 1,33		54,58	98,99	23		„	97,30	89,93
5	1 : 1,33		54,37	99,90	24		↓	97,92	88,06
6			61,44	98,83	25		1 : 3	97,81	88,21
7	1 : 1,1		62,52	99,75	26		„	97,84	88,62
8	1 : 1,1		62,24	99,40	27		↓	98,26	85,45
9	↓		71,76	98,06	28	2,25 : 1		98,64	78,60
10			72,83	98,75	29	„		98,63	78,45
11			75,01	98,96	30			99,28	68,30
12	1 : 0,75		79,01	98,50	31	2,5 : 1		98,95	67,30
13	1 : 0,75		79,67	98,82	32	„		99,33	66,90
14			84,94	99,02	33	↓		98,83	61,44
15	↓		87,94	97,92	34	„		99,50	50,13
16	↓		90,71	97,01	35			99,86	36,28
17			92,16	96,92					
18			93,40	96,30					
19			96,21	93,05					

Tabelle 3.

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit $\text{Pb} : \text{TlCl} = 1 : 1$.

Nr.	Temperatur °C	Mol-% TlCl	Atom-% Pb
36	500	96,12	93,05
37	525	95,97	92,61
38		95,61	92,11
39	625	95,20	91,53
40		94,42	91,54
41	650	94,46	91,82
42		94,30	90,79
43	675	94,30	90,75
44		94,57	91,41
45	700	94,30	90,75
46		94,00	90,82

Tabelle 4.

Das System bei der Versuchstemperatur 650°.

Nr.	Pb : TlCl	Tl : PbCl_2	Mol-% TlCl	Atom-% Pb
47		1 : 1	70,78	97,74
48			69,94	98,26
49			72,00	98,19
50	2 : 1		92,13	95,33
51			92,84	94,97
52	3 : 1		89,18	96,96
53			89,28	96,43
54	1 : 2		96,56	88,98
55			96,65	88,26
56			96,57	88,45
57			96,66	88,63
58	1 : 3		97,55	87,11
59			97,60	87,26

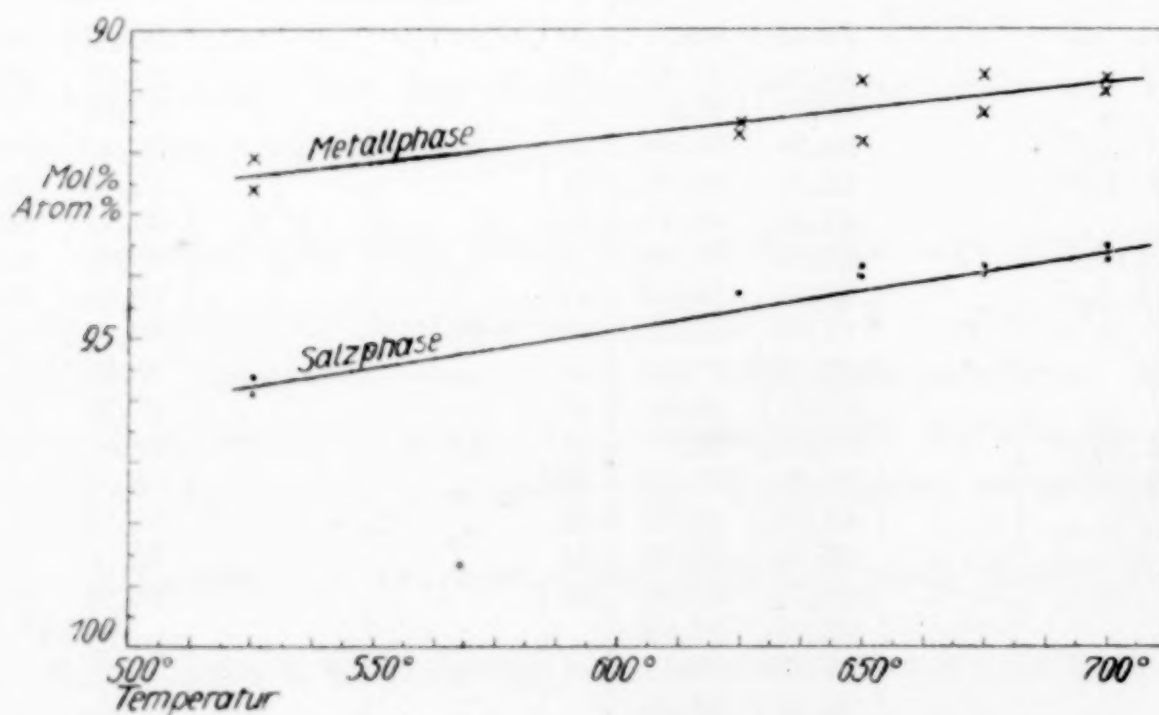
Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des Punktes $\text{Pb} : \text{TlCl} = 1 : 1$.

Tabelle 5.

Das System bei der Versuchstemperatur 700°.

Nr.	Tl : PbCl ₂	Pb : TlCl	Mol- % TlCl	Atom- % Pb	Nr.	Tl : PbCl ₂	Pb : TlCl	Mol- % TlCl	Atom- % Pb
60	1 : 3		32,48	99,63	84		1 : 1	94,30	90,75
61	1 : 1,5		49,56	98,21	85		1 : 1	94,00	90,82
62	1 : 1,5		49,77	98,14	86		1 : 2	96,48	87,84
63	1 : 1,33		54,07	98,08	87		1 : 2	96,50	88,72
64	1 : 1,33		53,70	98,26	88	2 : 1		96,55	87,93
65	1 : 1,25		56,67	98,70	89	2 : 1		96,50	87,12
66	1 : 1,25		56,50	98,62	90		1 : 3,5	97,75	86,13
67	1 : 1,25		56,55	98,40	91		1 : 3,5	97,70	86,35
68	1 : 1		65,95	97,98	92		1 : 4	97,89	88,13
69	1 : 1		65,89	98,20	93			97,91	85,90
70	1 : 0,75		79,61	98,88	94		1 : 5	98,28	84,61
71	1 : 0,75		79,01	96,49	95			98,26	84,72
72		8 : 1	82,81	96,88	96		1 : 6	98,41	83,28
73			82,91	96,49	97			98,15	82,80
74		7 : 1	84,52	96,01	98	2,25 : 1		98,88	78,06
75		7 : 1	83,71	96,40	99			98,90	79,00
76		6 : 1	85,34	95,90	100			98,89	78,07
77			85,40	96,02	101			98,81	78,50
78		5 : 1	85,00	96,01	102	2,5 : 1		99,10	67,30
79				95,90	103			99,30	65,90
80			86,70	94,79	104			99,46	65,38
81				95,33					
82		2 : 1	92,18	93,40					
83			92,80	93,04					

Dies zunächst eigenartig erscheinende Verhalten erklärt sich ohne weiteres durch die bei der Gleichgewichtseinstellung auftretende Änderung der Molekülzahlen. Es ist nicht das gleiche, ob z. B. von $\text{Tl:PbCl}_2 = 1:1$ oder von $\text{Pb:TlCl} = 1:1$ ausgegangen wird, da im ersteren Fall doppelt so viel Chlor im Gleichgewicht vorliegt.

Analyse des Gleichgewichts.

Besonders günstig für die Analyse war der Umstand, daß eine Vernebelung der Salzphase nicht eintrat. In der Salzphase wurde nach dem Auflösen in destilliertem Wasser die vorhandene Menge Bleichlorid nach der üblichen Methode als Bleisulfat bestimmt und das Thallochlorid aus der Differenz mit der Einwage errechnet. Analog wurde in der Metallphase verfahren, wobei von anhaftendem Salz sorgfältig gereinigte Teile des Regulus in verdünnter Salpetersäure gelöst wurden.

Temperaturabhängigkeit.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von der Versuchstemperatur stand das Gebiet zwischen dem Schmelz-

punkt der höchstschmelzenden und dem Siedepunkt der niedrigst siedenden Komponente zur Verfügung. Bei den unverdünnten Systemen wurde zwischen 500 und 700°, bei denen mit Sb oder KCl + NaCl verdünnten nur bei 700° gearbeitet.

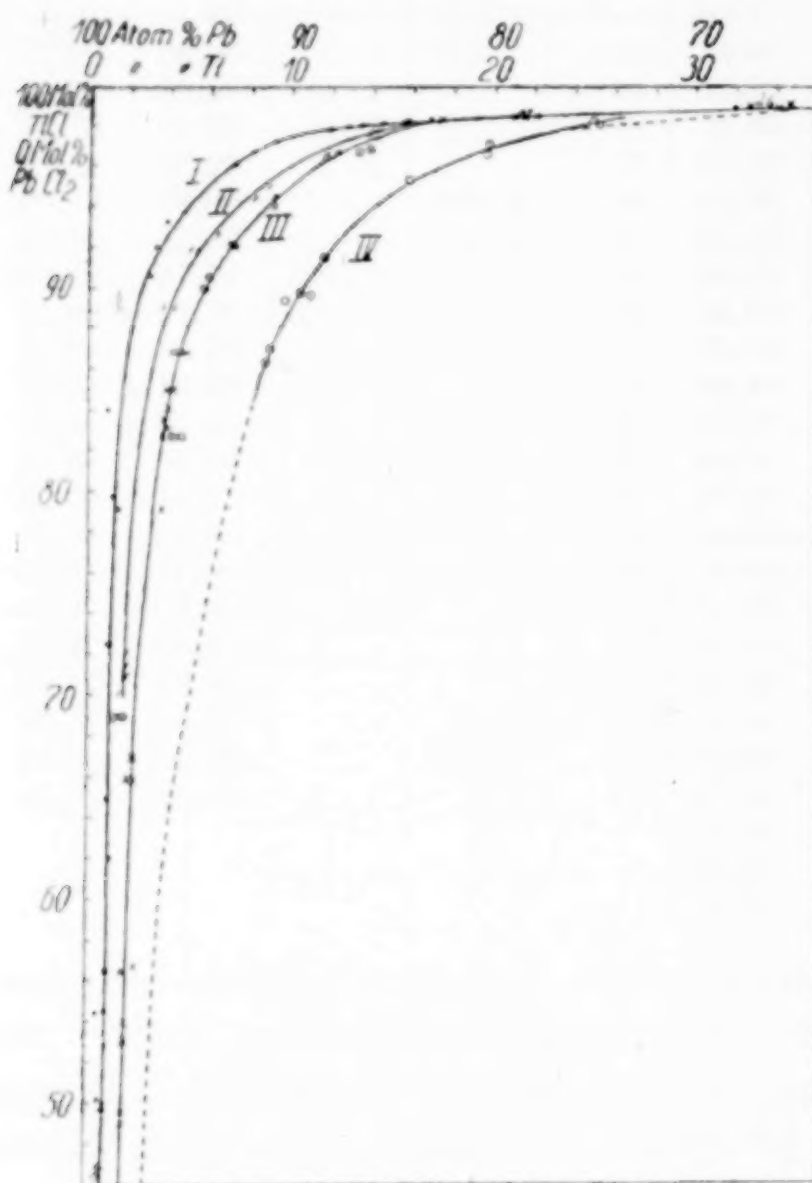


Fig. 2.

- I. Gleichgewichtsisotherme bei 500° ohne Zusatz
- II. Gleichgewichtsisotherme bei 650° ohne Zusatz
- III. Gleichgewichtsisotherme bei 700° ohne Zusatz
- IV. Gleichgewichtsisotherme bei 700° Zusatz Sb
- Punkte der Kurve bei 700° Zusatz KCl + NaCl.

ideale Massenwirkungsgesetz Geltung hatte. Berechnet man die Gleichgewichtskonstanten unter Berücksichtigung, daß durch die Änderung der Molekülzahlen bei der Gleichgewichtseinstellung die Quadrate der betreffenden Molenbrüche erscheinen, so stößt man hier auf einen Widerspruch, der zu einer eingehenden Prüfung im theoretischen Teil der Arbeit Veranlassung gab. Es sei an dieser Stelle nur erwähnt, daß im Falle einer Änderung der Molekül-

Der Vergleich der Isothermen ergibt mit steigender Temperatur eine Verschiebung nach der Mitte des Gleichgewichtsquadrates zu. Diese Wanderung der einzelnen Punkte erfolgt, wie aus Fig. 1 ersichtlich, stetig.

Nach R. LORENZ wird bei Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes in Molenbruch-

$$\text{form } \frac{x}{1-x} \cdot \frac{(1-y)}{y} = C$$

ganz allgemein gefordert daß für konstante C -Werte die Isothermen gleichseitige Hyperbeln darstellen. Bei vorliegender Untersuchung ergab die Versuchsreihe 500° zufällig eine derartig geforderte Kurve und es sollte demnach hier ein Fall vorliegen, für den das

zahlen die Isothermen für das ideale Massenwirkungsgesetz eine andere Form als gleichseitige Hyperbeln annehmen.

Das System mit Zusatz von Antimon. Verdünnung der Metallphase.

Nach bisherigen Erfahrungen konnte Antimon als indifferenten Zusatz angesehen werden, was auch durch Probeversuche bestätigt wurde. Da weder Thallium noch Blei mit Antimon im Schmelzfluß Verbindungen bilden, kann eine solche als Grund für die auftretende Verschiebung nicht angesprochen werden.

Durch den Zusatz von Antimon mußte das Thallium, da es nicht mehr aus der Differenz mit der Einwage zu errechnen war, in getrennter Analyse bestimmt werden. Nachdem durch Herauslösen mit konzentrierter Salpetersäure und nachheriges Fällern mit Schwefelsäure das Thallium von Antimon und Blei getrennt war, wurde die Menge nach Reduktion mit schwefeliger Säure titrimetrisch mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart freier Salzsäure nach der von CLASSEN¹⁾ angegebenen Methode bestimmt.

Um ein eindeutiges Maß für den Zusatz an Antimon zu haben, wurde von Blei und Thalliumchlorid und jeweils äquimolaren Mengen Blei und Antimon ausgegangen, so daß die auftretende Änderung der Moleküllzahlen nicht besonders berücksichtigt werden mußte. Der Errechnung der Atomprocente wurden nur die am Gleichgewicht wirksamen Komponenten Blei und Thallium zugrunde gelegt. Die

Tabelle 6.

Maximale Verschiebung mit Antimon.
Pb : TlCl = 2 : 1, Versuchstemperatur 700°.

Nr.	Ausgangsgemisch	Mol-% TlCl	Atom-% Pb
	Pb : TlCl : Sb		
105	2 : 1 : 0	93,01	93,78
106		92,84	93,40
107		92,18	93,04
108	2 : 1 : 1	90,79	89,50
109		90,71	89,80
110	2 : 1 : 2	88,71	88,40
111		89,72	88,80
112		89,28	88,00
113		89,62	90,20
114	2 : 1 : 3	88,05	
115		86,46	
116	2 : 1 : 4	85,50	
117		84,61	
118	2 : 1 : 6	83,79	
119	2 : 1 : 10	83,57	

¹⁾ CLASSEN, Maßanalyse 1912, S. 423.

Verschiebung der Gleichgewichtslage erfolgt nach der Mitte des Gleichgewichtsquadrates zu und strebt bei steigendem Zusatz analog den Beobachtungen bei anderen Gleichgewichten einen maximalen Wert an (Tabelle 7).

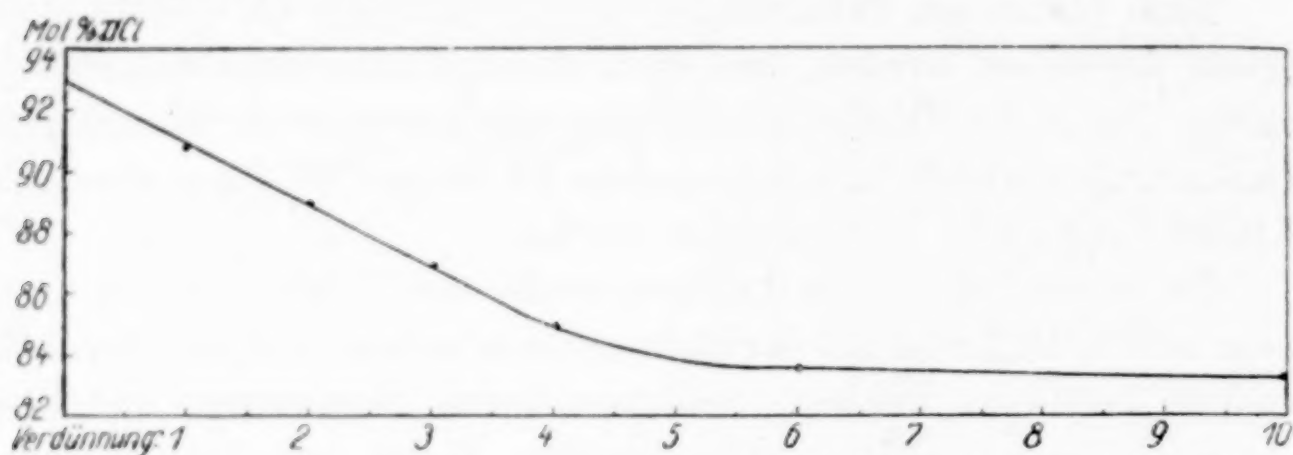


Fig. 3. Maximale Verschiebung mit Antimon: Pb: TlCl = 2:1 (700°).

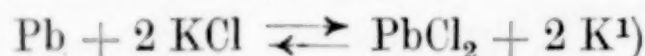
Tabelle 7.

Gleichgewichtsisotherme bei Zusatz Antimon.

Nr.	Ausgangsgemisch	Mol-% TlCl	Atom-% Pb
	Pb : TlCl : Sb		
120	1 : 4 : 1	98,84	75,6
121		99,00	76,5
123	1 : 3 : 1	96,83	80,2
124		97,10	80,7
125	1 : 2 : 1	95,50	84,3
126	1 : 1 : 1	91,70	88,5
111	2 : 1 : 2	89,72	88,8
112		89,28	89,3
113		89,62	90,2
127	3 : 1 : 3	86,64	91,3
128		86,40	91,5

Das System mit Zusatz von KCl + NaCl (1 : 1). Verdünnung der Salzphase.

Der Zusatz von KCl + NaCl (in molarem Verhältnis) erweist sich als indifferent. Untersuchungen von R. LORENZ und HEVESY bezüglich der Lage des Gleichgewichts



ergaben nur einen Gehalt von etwa 10⁻⁶⁰% K, also praktisch keine Umsetzung. Aus dem Schmelzdiagramm folgt, daß weder KCl noch NaCl mit Thalliumchlorür Verbindungen bilden²⁾. Dagegen sind mit PbCl₂ folgende Molekülverbindungen bekannt: 2 KCl·PbCl₂, KCl·2 PbCl₂³⁾.

¹⁾ R. LORENZ u. A. APPELBERG, Z. anorg. Chem. **36** (1903), 36.

²⁾ SANDONNINI u. AUREPPI, nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen, 4. Aufl.

³⁾ R. LORENZ, Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, S. 143.

Analyse.

Ähnlich wie bei der Verdünnung der Metallphase mußte hier der Gehalt an Thalliumchlorid in getrennter Analyse titrimetrisch ermittelt werden; die vorherige Reduktion konnte in Wegfall kommen, da Thallium-(1)-Chlorid in der Schmelze vorlag. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß ein Zusatz von $\text{KCl} + \text{NaCl}$ zu PbCl_2 im Verhältnis 1:1:1 eine nur kaum merkliche Veränderung der Lage des Gleichgewichts hervorruft (Tabelle 8). Nur bei Punkten, die mehr als 20–25% PbCl_2 im Gleichgewicht enthalten, konnte eine Verschiebung nach links im Gleichgewichtsquadrat beobachtet werden. Ob ein Zusammenhang zwischen der auftretenden Verschiebung und der obenerwähnten Existenz der Molekülverbindungen $2 \text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$ und $\text{KCl} \cdot 2 \text{PbCl}_2$ besteht, ist nicht geklärt. Die Molprocente wurden wiederum nur aus den am Gleichgewicht wirksamen Komponenten ermittelt.

Tabelle 8.

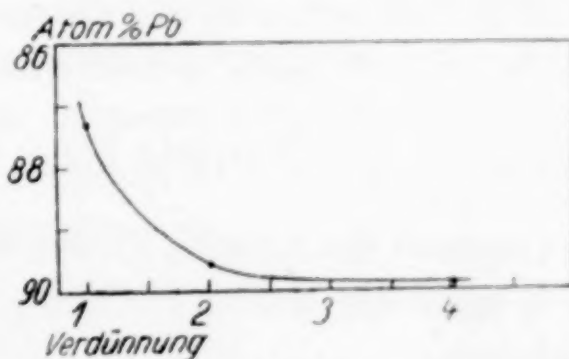
Gleichgewichtskurve bei Zusatz $\text{KCl} + \text{NaCl}$ (700°).

Nr.	Tl : PbCl_2 : KCl : NaCl	Mol-% TlCl	Atom-% Pb
129	1 : 1,5 : 1,5 : 1,5	46,69	99,65
130		46,88	99,60
131	1 : 1 : 1 : 1	69,16	98,51
132		69,20	98,68
133		69,50	98,20
134		69,74	98,50
135	1,5 : 1 : 1 : 1	82,70	95,73
136		82,75	95,10
137	1,75 : 1 : 1 : 1	90,20	94,56
138		90,50	94,52
139	2 : 1 : 1 : 1	97,00	86,34
140		97,10	86,40
141	2,5 : 1 : 1 : 1	99,40	66,99
		99,40	66,99

Erst durch Erhöhung des Zusatzes konnte die Richtung des Verschiebungssinnes eindeutig ermittelt werden.

Tabelle 9.

Nr.	Tl : PbCl_2 : KCl : NaCl	Mol-% TlCl	Atom-% Pb
139	2 : 1 : 1 : 1	97,00	86,34
140		97,10	86,40
142	2 : 1 : 2 : 2		88,68
143			88,31
144	2 : 1 : 4 : 4		88,98
			89,69

Fig. 4. Maximale Verschiebung mit $\text{KCl} + \text{NaCl}(1:1) \text{Tl} : \text{PbCl}_2 = 2:1$ (700°).

B. Theoretischer Teil.

Das Massenwirkungsgesetz in Molenbruchform.

Von R. LORENZ wurde bei Darstellung des Gleichgewichtsdiagramm 1 in Molenbruchform festgelegt, daß jedes untersuchte Gleichgewicht in der Weise eingetragen werden soll, daß die (horizontale) x -Achse (Abszisse) die Atom 0_0 (Atombrüche) der Metallphase, die (vertikale) y -Achse (Ordinate) die Mol 0_0 (Molenbrüche) der im Gleichgewicht zugehörigen Salzphase darstellt. Hierbei sollen ferner x und y

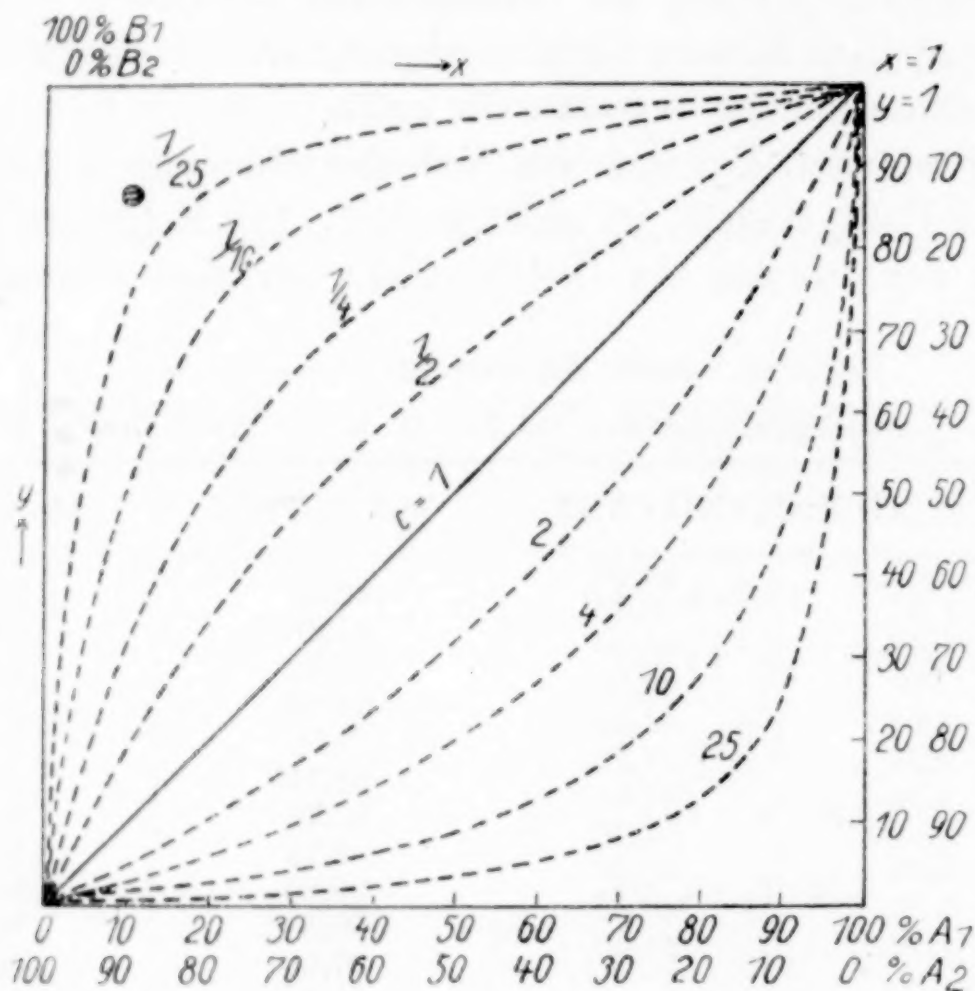
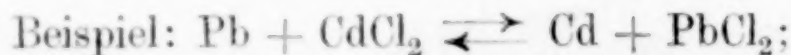


Fig. 5. Schematisches Gleichgewichtsdiagramm I.

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = C.$$

bei der Berechnung der chemischen Formel so gewählt werden, daß, wenn $x = 0$, auch $y = 0$ wird.



wenn man die Atom 0_0 Pb der Metallphase (Pb + Cd) mit x bezeichnet, soll man die Mol 0_0 PbCl₂ der Salzphase (PbCl₂ + CdCl₂) mit y bezeichnen:

$$\text{Pb} = x, \quad \text{PbCl}_2 = y, \quad \text{Cd} = 1 - x, \quad \text{CdCl}_2 = 1 - y.$$

Drückt man nun das Massenwirkungsgesetz in Mol- bzw. Atomprozenten aus, so wird:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$x \quad (1-y) \quad y \quad (1-x)$$

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = C$$

für diese Form wird

$$\text{für } x = 0, \text{ auch } y = 0$$

$$\text{für } x = 1, \text{ auch } y = 1$$

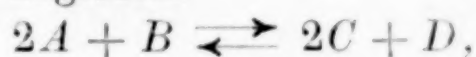
Wenn man in dieser Weise bezeichnet, so laufen alle Gleichgewichtsisothermen von der linken unteren Ecke des Gleichgewichtsquadrates in der Form symmetrischer Hyperbeln teils konvex nach oben (für $C < 1$), teils konvex nach unten (für $C > 1$) zu rechten oberen Ecke. Für $C = 1$, d. h. $x = y$ fällt die Kurve mit der Quadratdiagonalen zusammen.

Das Massenwirkungsgesetz in Molenbruchform bei Änderung der Molekülzahl.

Übertragen wir nun analog das Vorstehende auf ein System, bei dem sich die Molekülzahl bei Einstellung des Gleichgewichtes ändert, nehmen wir an, daß unser System



zu schreiben ist oder allgemein



so nimmt die Gleichung für das Massenwirkungsgesetz unter Berücksichtigung der eingangs festgelegten Bedingungen die Form an:

$$2A + B \rightleftharpoons 2C + D$$

$$x \quad 1-y \quad y \quad 1-x$$

$$\frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2} = C.$$

Um die Berechnung zu vereinfachen, wurden die Komponenten, deren Molzahl sich änderte, mit x und y bezeichnet. Es erhebt sich nun die Frage, wie die Gleichgewichtsisothermen verglichen mit der Ableitung 1 im Diagramm liegen. Zur Untersuchung wurden die gleichen Kriterien wie unter 1, im Buche von R. LORENZ, das Gesetz der chemischen Massenwirkung, herangezogen.

$$\frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2} = C$$

$$\frac{x^2}{1-x} = C \frac{y^2}{1-y},$$

dies differenziert nach x gibt

$$\begin{aligned}\frac{(1-x) \cdot 2x + x^2}{(1-x)^2} &= C \cdot \frac{(1-y) \cdot 2y + y^2}{(1-y)^2} \cdot \frac{dy}{dx} \\ \frac{2x - x^2}{(1-x)^2} &= C \cdot \frac{2y - y^2}{(1-y)^2} \cdot \frac{dy}{dx} \\ \frac{dy}{dx} &= \frac{1}{C} \cdot \frac{(1-y)^2 \cdot x(2-x)}{(1-x)^2 \cdot y \cdot (2-y)}.\end{aligned}$$

Richtung der Tangente für $x = 1 - y$.

(Schnittpunkt der Kurve mit der Quadratdiagonalen)

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{y=1-x} = \frac{1}{C} \cdot \frac{x^2 \cdot x(2-x)}{(1-x)^2(1-x)(1+x)}$$

C eingesetzt

$$\begin{aligned}&= \frac{(1-x)(1-x)^2 \cdot x^2 \cdot x(2-x)}{x^2 \cdot x(1-x)^2(1-x)(1+x)} \\ \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=1-y} &= \frac{2-x}{1+x},\end{aligned}$$

da aber $y = 1 - x$, wenn $x = 1 - y$, so folgt

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=1-y} = \frac{1 + (1-x)}{1+x} = \frac{1+y}{1+x}.$$

Dies bedeutet: Der Winkel der Tangente ist oberhalb der Quadratdiagonalen $x = y$ größer als 45° , unterhalb kleiner als 45° .

Die Kurvenschar hat demnach nicht wie im Falle 1 die Form gleichseitiger Hyperbeln.

Im Falle $x = y$ fällt die Gleichgewichtsisotherme mit der Quadratdiagonalen zusammen.

Weitere Untersuchungen der Kurven.

$$\frac{x^2}{(1-x)} \cdot \frac{(1-y)}{y^2} = C.$$

Explizite Form:

$$\begin{aligned}\frac{y^2 \cdot C}{1-y} &= \frac{x^2}{1-x} \\ y^2 \cdot C(1-x) &= x^2 - x^2 y \\ y^2 \cdot C(1-x) + x^2 y &= x^2 \\ y^2 + \frac{x^2}{C(1-x)} \cdot y + \left(\frac{x^2}{2C(1-x)}\right)^2 &= \frac{x^2}{C(1-x)} + \frac{x^4}{4C^2(1-x)^2} \\ y &= -\frac{x^2}{2C(1-x)} \pm \frac{x \sqrt{x^2 + 4C(1-x)}}{2C(1-x)},\end{aligned}$$

für $x = 0$ ist $y = 0$,

für $x = 1$ ist $y = 1$.

Um nun den Verlauf solcher Kurven gegen die Werte $x = 1$ und $y = 1$ näher festlegen zu können, wurden 2 Kurven für bestimmte C -Werte berechnet:

1. der theoretische Verlauf der mit Sb verdünnten Kurve (Tab. 10), 2. eine Kurve, die mehr in der Mitte des Gleichgewichtsquadrates liegt (Tab. 11).

Durch einfache Überlegung läßt sich ja beweisen, daß bei $x = 1$ und $y = 1$, z. B. in unserem Falle nur Tl und TlCl und gar kein Pb und PbCl₂ „im Gleichgewicht“ ist.

Die Ausrechnung soll nun über den Verlauf der Kurve gegen $x = 1$ bzw. $y = 1$ Aufklärung bringen.

Tabelle 10.

Theoretischer Verlauf der mit Sb verdünnten Kurven (Tabelle 7).

$C = 0,00165$

$$\frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2} = C$$

$x = 0,67$	0,20	0,15	0,10	0,07	0,05	0,04
$y = 0,99$	0,97	0,95	0,89	0,80	0,70	0,63
$x = 0,028$	0,0208	0,0145	0,009	0,0043		
$y = 0,50$	0,40	0,30	0,20	0,10		

Tabelle 11.

Theoretischer Verlauf für andere C -Werte.

Für $C = 0,1$.

$x = 0,1$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$y = 0,283$	0,50	0,625	0,76	0,85	0,90	0,92	0,95

Für $C = 1$

$x = 0,1$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$y = 0,1$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8

Wie die Tab. 10 und 11 zeigen, nähern sich die Gleichgewichtsisothermen (besonders für kleine und große C -Werte) in ihrem Ende gegen $x = 1$ (bzw. $y = 1$) mehr den Achsen, als in ihrem anderen Ende gegen $x = 0$ (bzw. $y = 0$). In ihrem Verlauf gegen $x = 0$ ($y = 0$) schmiegen sich die Gleichgewichtsisothermen immer mehr den Achsen

an und erreichen diese in der Ecke des Gleichgewichtsquadrates $x = 0, y = 0$ (Fig. 6).

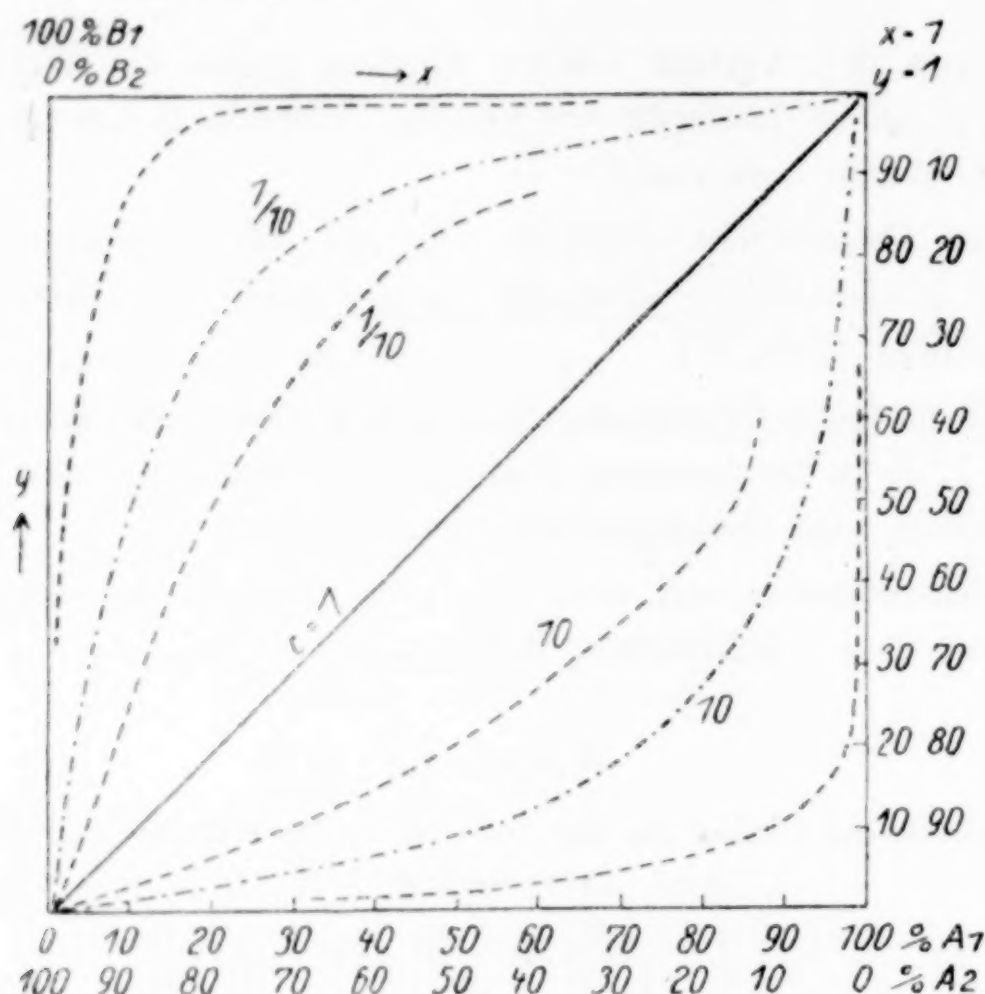


Fig. 6. Schematisches Gleichgewichtsdiagramm II.

$$\frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2} = C.$$

Die mit - . - . - . bezeichnete Kurve entspricht $\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = C.$

Es ist also wieder zu ersehen, daß für die Form des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{x^2(1-y)}{(1-x)y^2} = C$$

die ermittelten Kurven keine gleichseitigen Hyperbeln darstellen.

Die Quadratdiagonale $x = y$ (für $C = 1$) kann als Symmetrieachse für die entsprechenden C -Werte ($C = 10$ und $C = 1/10$; $C = 20$ und $C = 1/20$ usw.) angesehen werden. Daß für den Verlauf von Kurven, abzuleiten aus den Gleichungen mit Moleküzahländerungen, nach der Form



wobei sich A und D auf die Metallphase, B und C auf die Salz-

phase beziehen, ebenfalls keine gleichseitigen Hyperbeln zu erwarten sind, ist analog obiger Beweisführung ohne weiteres ersichtlich.

Ermittlung der Gleichung unseres Systems.

Den nachfolgenden Beobachtungen ist die Arbeit „Bemerkungen zum neuen Massenwirkungsgesetz: V. Zur Frage der Rolle der Molzahlen und die Lage der Äquivalenzpunkte“ von R. LORENZ und G. SCHULZ¹⁾ zugrunde gelegt. In dieser Arbeit werden in der Einführung ganz allgemein für das M.W.G. in Molenbruchform gleichseitige Hyperbeln gefordert. Diese Forderung ist nach dem vorangegangenen Teile dieser Arbeit nicht aufrechtzuerhalten, da sie nur für den Fall, daß keine Änderung der Molzahlen auftritt, berechtigt ist.

Die in der genannten Arbeit gemachten Darlegungen über die Wanderung der Äquivalenzpunkte von der einen Isotherme zur anderen behalten ihre Gültigkeit, da ihnen die nach dem neuen M.W.G. von R. LORENZ berechneten Isothermen zugrunde gelegt sind, in denen obige Forderung als Spezialfall enthalten ist. Außerdem ist ja auch zur Betrachtung eines einzelnen Punktes der übrige Verlauf der Kurven nicht von Bedeutung.

Die in dem Diagramm II angegebenen geometrischen Orte für die Äquivalenzpunkte je nach der Änderung der Molzahlen behalten ihre Berechtigung (Fig. 7). Im Falle vorliegenden Gleichgewichts ergab sich die Tatsache, daß der Äquivalenzpunkt parallel der x -Achse bei Erhöhung der Temperatur wandert. Überträgt man nun die in obengenannter Arbeit gemachte Ableitung sinngemäß auf einen derartigen Fall, so kommt man zu folgendem Schluß:

Der Äquivalenzpunkt wandert in der Richtung

$$\text{von } A + B = C + 2D$$

$$\text{nach } A + 2B = C + 2D,$$

wobei offensichtlich nur eine Änderung der Molekülzahl in der Metallphase vorliegen kann (Fig. 8).

In unserem Falle scheint also eine Dissoziation $\text{Tl}_2 = 2\text{Tl}$ bei Erhöhung der Temperatur einzutreten. Macht man nun die Voraussetzung, daß die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts ihre Ursachen allein in der Änderung des Molekularzustandes hat, daß

¹⁾ R. LORENZ u. G. SCHULZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 171.

vollständig sein (bei 500° nur Tl_2 , bei 700° nur 2Tl), so müßte man durch Umrechnung von der einen Isotherme genau auf die andere kommen (immer wieder unter der obenerwähnten Voraussetzung).

Nachfolgend wird dieser Versuch beim Äquivalenzpunkt gemacht (Tabelle 12), wobei berücksichtigt werden muß, daß in vorliegender Arbeit sämtliche Werte nach Gleichung 2 ermittelt wurden.

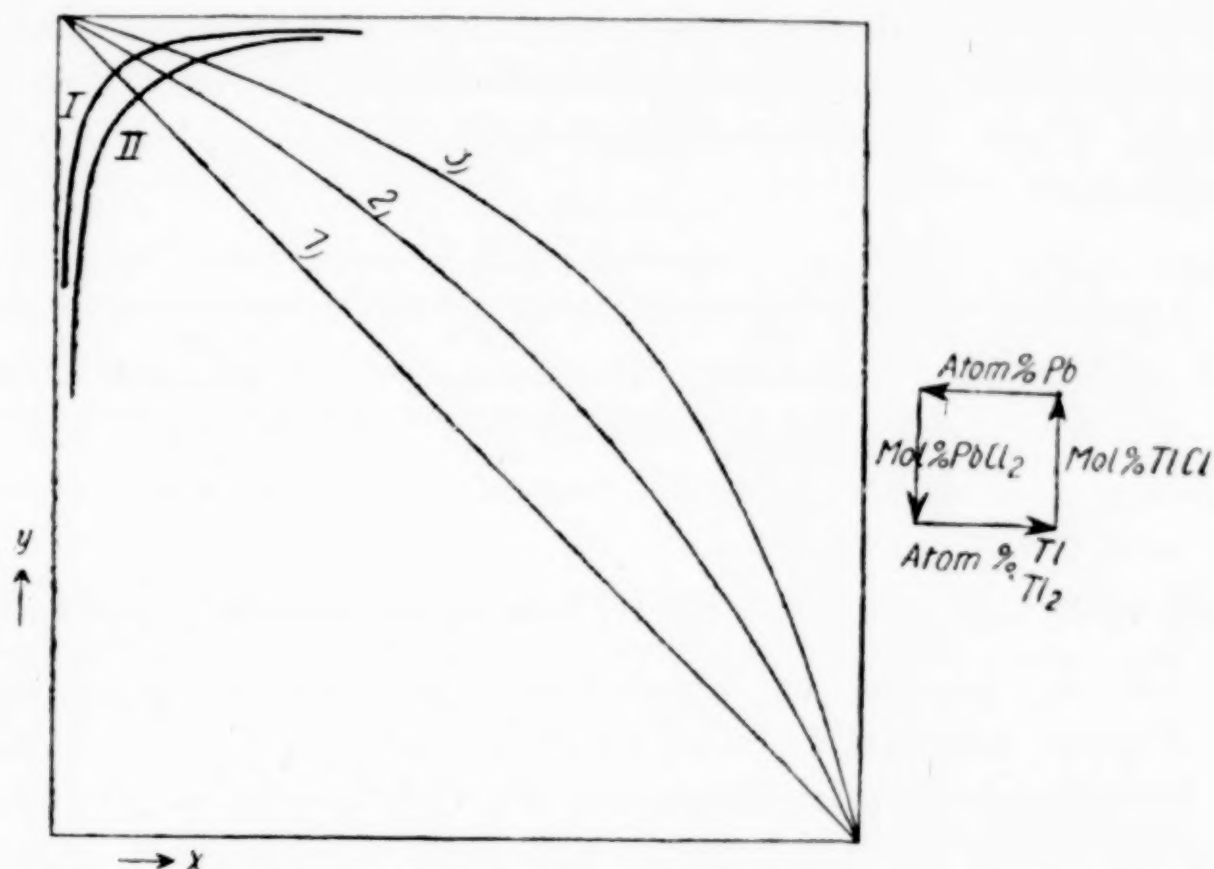


Fig. 8. Änderung der Molzahlen in der Metallphase. (Tl_2 , 2Tl .)

Der Äquivalenzpunkt wandert parallel der x -Achse.

I. = $\text{Tl}_2 + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{TlCl}$ (500°). II. = $2\text{Tl} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{TlCl}$ (700°).
1. = $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$. 2. = $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{D}$. 3. = $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{D}$.

Tabelle 12.
Atom-% Pb.

$\text{TlCl} : \text{PbCl}_2$	$\text{Pb} : \text{TlCl}$	700° gefunden	500° berechnet	500° gefunden
2 : 1	1 : 2	87,93	93,5	92,16
		87,12	93,1	90,76
		87,84	93,4	90,10
		87,72	92,9	89,93

$$\text{Atom-}\% \text{ I: } \frac{\text{Pb}}{\text{Pb} + \frac{\text{Tl(Pb)}}{(2\text{Tl})}}$$

$$\text{Atom-}\% \text{ II: } \frac{\text{Pb}}{\text{Pb} + \frac{\text{Tl(Pb)}}{(\text{Tl})}}$$

Es ist aber ohne weiteres zu ersehen, daß diese Betrachtung nur Berechtigung in dem Bereich der Isothermen haben kann, in dem auch die C -Werte unter sich für jede Kurve eine Konstanz aufweisen. Der Äquivalenzpunkt ist daher in unserem Falle auch weniger geeignet, als ein Punkt, der mehr in der Mitte der Kurven liegt, da nur dort übereinstimmende C -Werte gefunden werden.

Wählen wir z. B. den Punkt, den wir bei dem Ausgangsgemisch $\text{Pb}:\text{TlCl} = 1:1$ erhalten haben (Tabelle 13), so wird die Berechtigung einer Unterscheidung nach beiden Gleichungen bewiesen.

Tabelle 13.

Pb: TlCl	700° gefunden	500° berechnet	500° gefunden
1:1	90,75 90,82	95,10 95,15	95,0 95,2

Ermittlung der Lage des Gleichgewichts bei Änderung der Molekülzahl ohne Analyse.

Vor der Analyse der Metallphase wurde jeweils das Gewicht des Regulus festgestellt. Dabei wurde beobachtet, daß das Gewicht der Metallphase nach der Einstellung des Gleichgewichtes ein anderes war, als vorher bei der Einwage und zwar so, daß einer Einwage von Tl die Metallphase an Gewicht abnahm, bei der Einwage Pb zunahm.

Die folgenden Tabelle sollen dies veranschaulichen.

Tabelle 14.

Temp. ° C	Ausgangsgemisch Tl: PbCl ₂	Einwage E Tl	Auswage R Regulus	E/R
700	1 : 1	3,9694 4,0365	2,0136 2,0426	1,971 1,954
500	2,5 : 1	4,7757 5,3844	2,8554 3,2264	1,673 1,669

Tabelle 15.

Temp. ° C	Ausgangsgemisch Pb: TlCl	Einwage E Pb	Auswage R Regulus	E/R
700	1 : 2	4,9986 4,0832	5,2466 4,2898	0,952 0,950
500	1 : 2	3,5890	3,7630	0,954
700	6 : 1	12,8032	13,0114	0,914

Diese Änderung der Gewichte der Metallphase vor und nach Einstellung der Gleichgewichte werden ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß für jedes Atom Pb bei der Gleichgewichtseinstellung 2 Atome Tl von der einen Phase in die andere übertreten. Der ermittelte Gewichtsunterschied kann zur Bestimmung der Lage des Gleichgewichts dienen.

1. Graphisch.

Trägt man auf der Abszisse die Atomprocente Pb und Tl auf der Ordinate die Quotienten $\frac{\text{Einwage}}{\text{Auswage}}$ auf, so findet man, daß die Punkte auf einer Geraden liegen. Ist die Lage durch einige Punkte einwandfrei ermittelt, so kann man für die übrigen Quotienten die zugehörigen Werte dem Diagramm entnehmen. Die gleiche Aufstellung kann man für die Salzphase machen. Es handelt sich also darum, das Gewicht des Regulus möglichst fehlerfrei zu ermitteln. Die graphische Methode zeigt, da die Gewichtsunterschiede zum Teil recht bedeutend sind und dadurch selbst Fehler von einigen $\frac{1}{100}$ g kaum merklich sind, geringere Abweichungen als die Streuungen, die bei einzelnen Analysen beobachtet werden.

2. Rechnerisch.

Gehen wir von a Mol Tl und b Mol PbCl_2 zur Einstellung des Gleichgewichtes aus und bezeichnen:

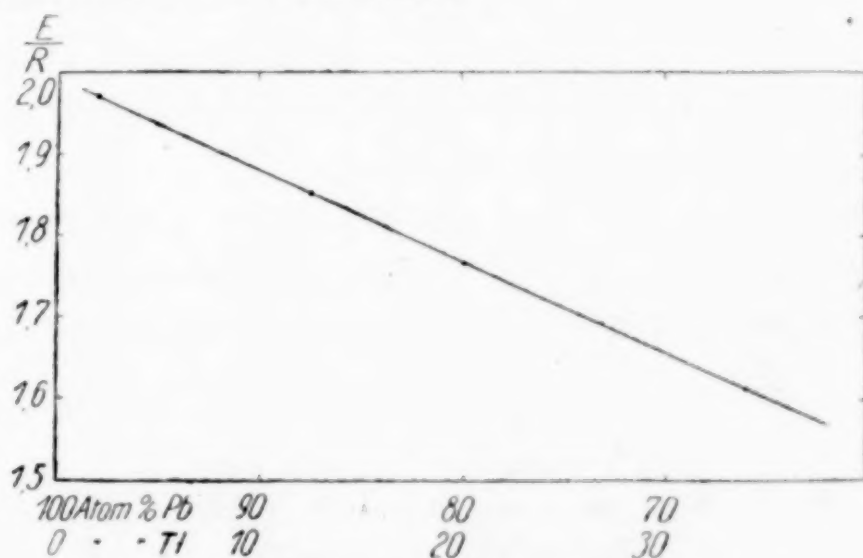


Fig. 9. Graphische Ermittlung der Atom-% der Metallphase aus Einwage Tl und Regulus

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| a = Einwage Tl in Mol, | Tl, TlCl, Pb, PbCl_2 , |
| b = Einwage PbCl_2 in Mol, | Molekular- bzw. Atomgewichte, |
| R = Regulus in g, | x = Pb in Mol im Regulus, |
| \bar{R} = Regulus in Mol, | |
| S = Salzphase in g, | |

so wird, wie eine einfache Rechnung lehrt, aus

$$\begin{aligned} \text{I. } (R - x) \text{ Tl} + x \cdot \text{Pb} &= R, \\ \text{II. } a - (R - x) \text{ TlCl} + (b - x) \text{ PbCl}_2 &= S, \\ x &= \frac{S \cdot \text{Tl} + R \cdot \text{TlCl} - a \cdot \text{Tl} \cdot \text{TlCl} - b \cdot \text{Tl} \cdot \text{PbCl}_2}{\text{Pb} \cdot \text{TlCl} - \text{PbCl}_2 \cdot \text{Tl}}. \end{aligned}$$

Vorstehende Gleichung enthält außer den g -Gewichten Einwagen, Regulus, Salzphase nur noch Atom- und Molekulargewichte. Hat man aber die Anzahl Atome $\text{Pb}(x)$ der Metallphase auf diese Weise festgestellt, so ist die Lage des Gleichgewichtes eindeutig gegeben.

Teil C. Auswertung der Versuche.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Nach der im vorangehenden Teile der Arbeit gewonnenen Erkenntnis muß zur Errechnung der C -Werte für die verschiedenen Gleichgewichtsisothermen unterschieden werden nach:

1. $2\text{Tl} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{TlCl}$,
2. $\text{Tl}_2 + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{TlCl}$

Zu der Annahme, in der Salzphase statt 2TlCl Tl_2Cl_2 zu schreiben, besteht kein Anlaß. Zu einem Schluß analog der Gleichung:



konnte vorliegende Untersuchung nicht führen, da die dort durch Verdünnung der Salzphase mit $\text{KCl} + \text{NaCl}$ gewonnenen Resultate nicht reproduziert werden konnten. Im folgenden wurden für die einzelnen Isothermen die C -Werte nach beiden Gleichungen ermittelt, um eine Vergleichsmöglichkeit zu haben.

Es müssen dann bei den verschiedenen Temperaturen, wenn obige Unterscheidung zu Recht besteht, die verschiedenen C -Werte bei entsprechender Anwendung eine größere Konstanz zeigen.

Tabelle 16.

Unverdünntes System 500° .

Die x - und y -Werte sind der ausgeglichenen Kurve I des Gleichgewichtsdiagrammes entnommen.

Nr.	Tl x	Tl^2 x^2	Pb $1 - x$	TlCl y	TlCl^2 y^2	PbCl_2 $1 - y$	$C_1 \cdot 10^{-3}$	$C_2 \cdot 10^{-3}$
1	0,600	0,360	0,400	0,996	0,9920	0,004	0,3629	0,0605
2	0,500	0,250	0,500	0,994	0,9980	0,006	0,3043	0,0608
3	0,400	0,160	0,600	0,992	0,9840	0,008	0,2163	0,0562
4	0,300	0,090	0,700	0,990	0,9801	0,010	0,1312	0,0438

¹⁾ R. LORENZ, W. FRAENKEL u. J. SILBERSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 137 (1924), 204.

Tabelle 16 (Fortsetzung).

Nr.	Tl x	Tl ₂ x^2	Pb $1 - x$	TlCl y	TlCl ₂ y^2	PbCl ₂ $1 - y$	$C_1 \cdot 10^{-3}$	$C_2 \cdot 10^{-3}$
5	0,200	0,040	0,800	0,986	0,9721	0,014	0,0721	0,0362
6	0,150	0,0225	0,850	0,982	0,9643	0,018	0,0493	0,0348
7	0,100	0,0100	0,900	0,974	0,9487	0,026	0,0306	0,0307
8	0,050	0,0025	0,950	0,945	0,8930	0,055	0,0183	0,0326
9	0,026	0,00068	0,974	0,900	0,8100	0,100	0,0088	0,0334
10	0,018	0,00032	0,982	0,850	0,7225	0,150	0,0068	0,0386
11	0,015	0,000225	0,985	0,800	0,6400	0,200	0,0072	0,0476
12	0,012	0,000144	0,988	0,700	0,4900	0,300	0,0088	0,0748
13	0,010	0,000100	0,990	0,600	0,3600	0,400	0,0112	0,1625
14	0,008	0,000064	0,992	0,500	0,2500	0,500	0,0129	0,1660

$$C_1 = \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y}$$

$$C_2 = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2}$$

Die C -Werte zeigen nur eine Konstanz für Thallium: Tl₂.

Tabelle 17.

Unverdünntes System 700°.

Die x - und y -Werte sind der ausgeglichenen Kurve III des Gleichgewichtsdiagrammes entnommen.

Nr.	Tl x	Tl ₂ x^2	Pb $1 - x$	TlCl y	TlCl ₂ y^2	PbCl ₂ $1 - y$	$C_1 \cdot 10^{-3}$	$C_2 \cdot 10^{-3}$
1	0,400	0,160	0,600	0,992	0,984	0,008	0,2163	0,0324
2	0,300	0,090	0,700	0,990	0,980	0,010	0,1312	0,0430
3	0,200	0,040	0,800	0,985	0,970	0,015	0,0775	0,0444
4	0,150	0,0225	0,850	0,982	0,963	0,018	0,0495	0,0318
5	0,100	0,0100	0,900	0,955	0,907	0,045	0,0523	0,0487
6	0,070	0,0049	0,930	0,922	0,850	0,078	0,0493	0,0695
7	0,050	0,0025	0,950	0,880	0,775	0,120	0,0408	0,0821
8	0,040	0,0016	0,960	0,840	0,706	0,160	0,0379	0,0950
9	0,034	0,00102	0,966	0,800	0,640	0,200	0,0377	0,1135
10	0,025	0,00063	0,975	0,700	0,490	0,300	0,0385	0,1570
11	0,020	0,0004	0,980	0,600	0,360	0,400	0,0454	0,2250
12	0,018	0,000325	0,982	0,500	0,250	0,500	0,0677	0,3670

$$C_1 = \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2}$$

$$C_2 = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2}$$

Die C -Werte stimmen nur für Thallium: Tl₁.

Zur Beurteilung müssen Nr. 1—3 ausscheiden, da sie anscheinend mit der Kurve I zusammenfallen und eine einwandfreie Trennung praktisch unmöglich ist. Dagegen werden mit steigenden Nummern die C -Werte, da die Lage der Gleichgewichte genau bestimmt werden kann, zur Beurteilung wesentlicher.

Tabelle 18.

Mit Sb verdünntes System 700°.

Die x - und y -Werte sind der Kurve IV entnommen.

Nr.	Tl x	Tl ² x^2	Pb $1 - x$	TlCl y	TlCl ² y^2	PbCl ₂ $1 - y$	C_1	C_2
1	0,25	0,0625	0,75	0,983	0,964	0,017	0,00142	0,00568
2	0,22	0,0480	0,78	0,975	0,950	0,025	0,00160	0,00745
3	0,20	0,0400	0,80	0,940	0,940	0,030	0,00168	0,00790
4	0,18	0,0324	0,82	0,961	0,922	0,039	0,00169	0,00932
5	0,16	0,0256	0,84	0,953	0,910	0,047	0,00162	0,00990
6	0,14	0,0196	0,86	0,940	0,883	0,060	0,00155	0,01120
7	0,12	0,0144	0,88	0,920	0,846	0,080	0,00155	0,01282
8	0,10	0,0100	0,90	0,890	0,792	0,110	0,00155	0,01540
9	0,09	0,0081	0,91	0,870	0,750	0,130	0,00153	0,01680
10	0,08	0,0064	0,92	0,845	0,715	0,155	0,00152	0,01890

$$C_1 = \frac{x^2}{1 - x} \cdot \frac{1 - y}{y^2}$$

$$C_2 = \frac{x}{1 - x} \cdot \frac{1 - y}{y^2}$$

Die Werte für C_1 (Tl) zeigen eine gute Konstanz, die Werte für C_2 zeigen keine Konstanz.

Ergebnis.

Temperaturerhöhung und Verdünnung der Metallphase wirken auf das Gleichgewicht in dem Sinne



und wir erhalten auch hierdurch die Bestätigung für die auf anderem Wege ermittelten Gleichungen unseres Systems¹⁾.

Die Verdünnung der Salzphase scheint in umgekehrtem Sinne zu wirken.

Anwendung des neuen Massenwirkungsgesetzes für kondensierte Systeme.

Nach den Angaben von R. LORENZ über die Anwendung des neuen Massenwirkungsgesetzes muß die Formel zur Berechnung der Konstanten entsprechend der Änderung der Molzahlen auch eine Änderung erfahren.

Die Formel kommt dadurch zustande, daß die algebraische Summe der molaren thermodynamischen Potentiale der einzelnen Komponenten des Gleichgewichtes Null gesetzt wird.

Um die Endformel für das neue Massenwirkungsgesetz für unsere beiden Fälle



¹⁾ Wobei die Voraussetzung gemacht wird, daß in diesem System das ideale Massenwirkungsgesetz eine noch hinreichende Annäherung ergibt.

1. für niedrige, 2. für höhere Schmelztemperaturen zu ermitteln, werden die molaren Potentiale aufgestellt, da jedesmal, wenn sich die Molzahl von 1 auf 2 erhöht, auch ein doppelt so großes Potential eingesetzt werden muß.

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß bei der Errechnung der r -Konstanten die richtigen Atomgewichte (einfach, doppelt) zur Anwendung gelangen.

Es soll nun für die beiden Fälle, daß auf der linken Seite des neuen Massenwirkungsgesetzes

$$\lg^{10} \frac{x}{(1-x)} \cdot \frac{(1-y)}{y} = \lg^{10} K + L \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+x)^2} - L' \frac{y^2 - \frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'y)^2}$$

$$1. \quad \lg^{10} \frac{x}{(1-x)} \cdot \frac{(1-y)}{y^2}$$

$$2. \quad \lg^{10} \frac{x^2}{(1-x)} \cdot \frac{(1-y)}{y^2}$$

steht, die Gleichung bestimmt werden.

1. Die molaren Potentiale für Fall 1 werden

$$\begin{array}{ccccccc} A & + & B & \rightleftharpoons & N & + & O \\ \mu_1 & & \mu_3 & & \mu_2 & & \mu_4 \\ \text{Tl}_2 & + & \text{PbCl}_2 & \rightleftharpoons & \text{Pb} & + & 2\text{TlCl} \\ x & & 1-y & & 1-x & & y \end{array}$$

$$\mu_1 = K_1 + \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} + RT \ln x$$

$$\mu_2 = K_2 + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} + RT \ln(1-x)$$

$$\mu_3 = K_3 + \frac{\alpha' y^2}{(1+r'y)^2} + RT \ln(1-y)$$

$$\mu_4 = 2 \left(K_4 + \frac{\alpha'(1-y)^2}{(1+r')(1+r'y)^2} + RT \ln y \right)$$

Es ergibt sich für das neue Massenwirkungsgesetz

$$\ln \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2} = \frac{(K_1 - K_2) - (K_3 - 2K_4)}{RT}$$

$$+ \frac{\alpha}{RT} \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2} - \frac{\alpha'}{RT} \frac{y^2 - 2 \cdot \frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'y)^2}.$$

Nach Vereinfachung:

$$\frac{(K_1 - K_2) - (K_3 - 2K_4)}{RT} = \ln K$$

$$\frac{\alpha}{RT} = L \quad \text{und} \quad \frac{\alpha'}{RT} = L'$$

nehmen die beiden Formeln für Fall 1 und Fall 2 (μ_1 ebenfalls doppelt zu nehmen) je nach den Änderungen der Molzahlen nachstehende Formen an:

$$1. \quad \lg^{10} \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2} = \lg^{10} K + L \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2} - L' \frac{y^2 - 2 \frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'y)^2}$$

$$2. \quad \lg^{10} \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2} = \lg^{10} K + L \frac{x^2 - 2 \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2} - L' \frac{y^2 - 2 \frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'y)^2}$$

r und r' , L und L' sind für beide Fälle getrennt zu berechnen.

$$r = \frac{v_2 - v_1}{v_1}, \quad r' = \frac{v_4 - v_3}{v_3}.$$

Tabelle 19.

	Schmelzpunkts- dichte d	Atom- bzw. Mole- kulargewicht M	v
Tl	11,8	204	17,3
Tl ₂	11,8	408	34,6
Pb	10,3	207,2	20,1
TlCl	7,02	139,45	34,1
PbCl ₂	5,74	278,1	48,5

$$1. \quad r = \frac{v_2 - v_1}{v_1} = \frac{20,1 - 34,6}{34,6} = -0,419 \quad (\text{Tl}_2 + \text{Pb})$$

$$r' = \frac{v_4 - v_3}{v_3} = \frac{48,5 - 34,1}{34,1} = 0,422 \quad (\text{TlCl} + \text{PbCl}_2).$$

aus den 3 Punkten 1, 8, 12 der Kurve 500° (Tabelle 17) ergibt sich

$$L = 0,1672, \quad L' = 1,50.$$

$$2. \quad r = \frac{v_2 - v_1}{v_1} = \frac{20,1 - 17,3}{17,3} = 0,162 \quad (\text{Tl} + \text{Pb})$$

$$r' = \frac{v_4 - v_3}{v_3} = \frac{48,5 - 34,1}{34,1} = 0,422 \quad (\text{TlCl} + \text{PbCl}_2)$$

aus den 3 Punkten 2, 8, 12 der Kurve 700° (Tabelle 18)

$$L = 0,737, \quad L' = 0,775.$$

Tabelle 20.

Unverdünntes System 500° nach Tabelle 16.

Nr.	$C_2 \cdot 10^{-3}$	$\lg^{10} K - 4$	$K \cdot 10^{-4}$
1	0,0605	0,5082	0,322
2	0,0608	0,5168	0,329
3	0,0562	0,5152	0,328
4	0,0438	0,5134	0,326
5	0,0362	0,5062	0,321
6	0,0384	0,5075	0,322
7	0,0307	0,5080	0,322
8	0,0326	0,5096	0,323
9	0,0334	0,5123	0,325
10	0,0385	0,5142	0,327
11	0,0476	0,5109	0,324
12	0,0748	0,5083	0,322
13	0,1625	0,5307	0,339
14	0,1650	0,5332	0,341

$$C_2 = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2}.$$

Da das neue Massenwirkungsgesetz für kondensierte Systeme das ideale Massenwirkungsgesetz in seiner Form als Spezialfall mit einschließt, war vorauszusehen, daß die K -Werte eine gute Konstanz zeigen werden, da beim idealen Massenwirkungsgesetz die C -Werte für den mittleren Bereich der Kurve auch schon einigermaßen konstant sind.

Tabelle 21.

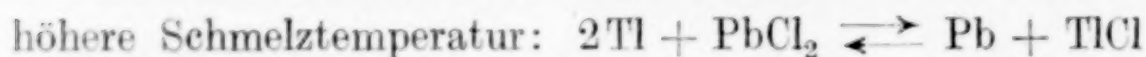
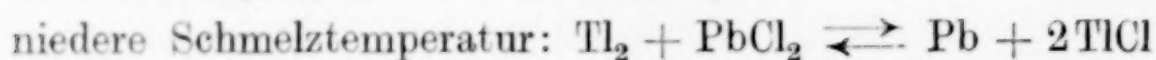
Unverdünntes System 700° nach Tabelle 17.

Nr.	$C_1 \cdot 10^{-3}$	$\lg^{10} K - 3$	$K \cdot 10^{-3}$
1	0,2163	0,1398	0,140
2	0,1312	0,1089	0,102
3	0,0775	0,0230	0,105
4	0,0495	0,0015	0,100
5	0,0523	0,0250	0,106
6	0,0493	0,0190	0,104
7	0,0408	0,0087	0,102
8	0,0379	0,0111	0,102
9	0,0377	0,0198	0,104
10	0,0385	0,0155	0,103
11	0,0454	0,0188	0,104
12	0,0677	0,0046	0,102

$$C_1 = \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y^2}.$$

Man bemerkt eine gute Übereinstimmung der Werte für K , der Konstanten für kondensierte schmelzflüssige Gleichgewichte.

Die Berechtigung der Unterscheidung:

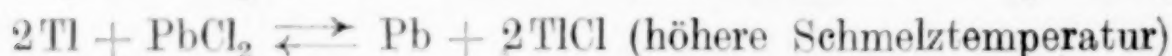
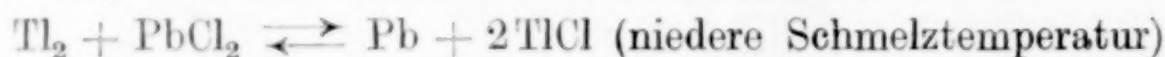


ist auch hiermit erwiesen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Gleichgewichte zwischen Thallium und Blei mit Thallium(1)chlorid und Bleichlorid im Schmelzfluß untersucht.

2. Bei dem zur Untersuchung stehenden System konnte eine größere Temperaturabhängigkeit beobachtet werden, die zur Feststellung einer fortschreitenden Spaltung von Tl_2 nach 2Tl führte. Für vorliegende Arbeit wurde die Unterscheidung



notwendig.

3. Das ideale Massenwirkungsgesetz in Molenbruchform wurde für Änderungen der Molzahlen bei der Einstellung der Gleichgewichte einer eingehenden Prüfung unterzogen. Das neue Massenwirkungsgesetz für schmelzflüssige Gleichgewichte wurde ebenfalls für Änderungen der Molzahlen aufgestellt.

4. Das ideale Massenwirkungsgesetz liefert für die mittleren Bereiche der Gleichgewichtsisothermen bei entsprechender Anwendung der nach Tl_2 und 2Tl unterschiedenen Gleichungen befriedigende Werte. Das neue von R. LORENZ aufgestellte Massenwirkungsgesetz für kondensierte Systeme ergibt dagegen für den ganzen Verlauf der Kurven übereinstimmende Werte.

5. Die Zusätze von Sb zur Metallphase und von $\text{KCl} + \text{NaCl}$ zur Salzphase verschieben die Gleichgewichte, und zwar kann man die Bestätigung für die bei früher untersuchten Systemen gemachten Beobachtungen erhalten:

Die Gleichgewichte nähern sich mehr dem nach dem idealen Massenwirkungsgesetz zu fordernden Verlauf.

6. Es wurden zwei Methoden angegeben zur Bestimmung der Lage der Gleichgewichte ohne Analyse.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1929.

Über die Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe. II.

Von A. SIEVERTS und A. GOTTA.

(Die Dichtebestimmungen mitbearbeitet von S. HALBERSTADT.)

Mit 3 Figuren im Text.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bestimmung der Dichten und der Bildungswärmen des Zirkonhydrids und des Tantalhydrids und bildet die Fortsetzung einer früheren Veröffentlichung¹⁾ über Metallhydride.

Diesmal standen besonders reine Elemente zur Verfügung. Das Zirkon verdanken wir Herrn Dr. DE BOER von PHILIPS Glühlampenfabrik, Einthoven in Holland, das Tantal dem Entgegenkommen der Firma SIEMENS und HALSKE.

Das Zirkon enthielt außer Hafnium keine Verunreinigungen. Über die Darstellung und Analyse des etwa 2 mm starken Zirkondrahtes hat DE BOER ausführlich berichtet²⁾. Eine qualitative Analyse des ungefähr 0,3 mm starken Tantaldrahtes ergab als einzige Verunreinigung Spuren von Eisen und sehr geringe Mengen eines Metalls, das ein in Schwefelammon lösliches Sulfid bildete, dessen Identifizierung aber nicht gelang. Die Verbrennung an der Luft, durch Erhitzen mit dem Gebläse im Platintiegel ausgeführt, ergab in zwei Fällen übereinstimmend einen Tantalgehalt von 99,9%.

Die Hydride dieser Metalle haben wir durch Sättigung mit Wasserstoff von Atmosphärendruck dargestellt. Zunächst wurde das Metall in einem Quarzrohr im Vakuum der Töplerpumpe auf 1000 bis 1200° erhitzt, um gelöste Gase zu entfernen. Bei etwa 900° wurde Wasserstoff zugegeben. Während die Substanz langsam auf Zimmertemperatur abkühlte, wurde der Druck konstant auf einer Atmosphäre gehalten³⁾.

¹⁾ SIEVERTS u. GOTTA, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 1.

²⁾ DE BOER, Eng. and Ind. Chem. 19 (1927), 1256. Die Masse des sehr dünnen in dem Zirkon befindlichen Wolframdrahtes konnte unberücksichtigt bleiben.

³⁾ Die Versuchsanordnung ist z. B. bei SIEVERTS u. MÜLLER-GOLDEGG, Z. anorg. u. allg. Chem. 131 (1923), 65 beschrieben.

Die Sättigungswerte sind für das Zirkon wesentlich höher als die früher¹⁾ mit unreinerem Material erhaltenen. Während diese im besten Fall der Formel $\text{ZrH}_{1,59}$ entsprachen, haben wir einen Maximalwert von $\text{ZrH}_{1,95}$ erreicht. Die Tantalhydridproben enthielten im Höchsthalle 0,78 Atome H auf ein Atom Ta. Etwas niedrigere Zahlen waren früher von PIRANI²⁾ und von SIEVERTS und BERGNER³⁾ gefunden worden.

Die in dieser Arbeit vorkommenden teilweise gesättigten Produkte sind nicht absichtlich hergestellt worden, sondern verdanken ihre Entstehung Reaktionshemmungen, die sich bei der Beladung von Metallen mit Wasserstoff häufig störend bemerkbar machen.

I. Die Dichten.

Zur Dichtebestimmung wurden schon früher⁴⁾ beschriebene Pyknometer mit Petroleumfüllung benützt.

Zirkonwasserstoff.

Die Aufweitung des Zirkons beim Beladen mit Wasserstoff ist von WEDEKIND⁵⁾ gemessen worden. Er fand die Dichten 6,79 für das Metall und 5,47 für das gesättigte Hydrid. Die Dichte des Metalls wurde von uns in Übereinstimmung mit DE BOER⁶⁾ zu 6,53 bestimmt. Die Dichten der mehr oder weniger stark mit Wasserstoff beladenen Produkte⁷⁾ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Eine Reihe von Messungen, bei denen die aus der aufgenommenen H_2 -Menge berechnete Gewichtszunahme sich von der durch Wägung festgestellten Gewichtszunahme um mehr als 1 mg unterschied, sind in der Tabelle ausgelassen. Eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Dichte von der aufgenommenen Wasserstoffmenge ist (wahrscheinlich infolge der Versuchsfehler) nicht zu erkennen.

¹⁾ SIEVERTS u. ROELL, Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 289 und SIEVERTS u. GOTTA, l. c.

²⁾ VON PIRANI, Z. Elektrochem. **11** (1905), 555.

³⁾ SIEVERTS u. BERGNER, Ber. **44** (1911), 2394.

⁴⁾ J. JOHNSTON, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 279.

⁵⁾ WEDEKIND, Ann. Phys. **395** (1913), 149.

⁶⁾ DE BOER, l. c.

⁷⁾ Die mit Wasserstoff beladenen Produkte waren bronzefarben bis silbern (Bronzefarben waren besonders die wasserstoffarmen Produkte, wahrscheinlich infolge einer geringen Verunreinigung des Wasserstoffs mit Stickstoff).

Tabelle 1.

Angewandtes Zirkon mg	Absorbierter Wasserstoff cm ³ (NTP)	Atome Wasserstoff auf 1 Atom Zirkon	Gewichtszunahme durch die aufgenomm. H ₂ -Menge in mg		Dichte 25° C
			berechnet	gefunden	
240,6	19,67	0,66	1,7	1,2	6,42
288,8	33,58	0,94	3,0	3,1	6,31
268,4	34,19	1,03	3,1	2,5	6,41
280,0	47,56	1,38	4,3	5,2	5,69
737,0	131,9	1,46	11,8	11,4	5,38*)
739,8	158,8	1,75	—	—	5,57
723,0	170,4	1,92	15,3	15,8	5,67

*) Der Wert 5,38 ist vielleicht durch Versuchsfehler zu niedrig.

Die Dichte des Hydrids mit dem höchsten Wasserstoffgehalt von 235,5 cm³ auf 1 g Zirkon ist 5,67. Sie ist 13,2% kleiner als die Dichte des Metalls, das spezifische Volumen 15,4% größer¹⁾.

Wie in der ersten Arbeit wurde auch diesmal versucht, die Dichte des Thoriumwasserstoffs zu bestimmen; wieder ohne Erfolg, weil das pyrophore Produkt, wenn man es unter Luftabschluß in das Pyknometer gebracht hatte, auch unter sorgfältigst getrocknetem Petroleum Wasserstoff entwickelte. Doch ließ sich feststellen, daß das mit Wasserstoff beladene Thorium eine erheblich geringere Dichte hat als das Metall.

Tantalwasserstoff.

Das spezifische Gewicht des Metalls ist von v. BOLTON zu 16,64²⁾ bestimmt worden. Eine Kontrolle mit dem uns zur Verfügung stehenden Draht ergab $d_{25^0} = 16,62$. Berechnungen aus Röntgenanalysen ergaben 17,1³⁾. Die von uns gemessenen Dichten der Hydride finden sich in Tabelle 2. Auch hier sind Messungen ausgelassen, bei denen die aus Spalte 2 berechnete und die gefundene Gewichtszunahme sich um mehr als 1 mg unterschieden. Die Abnahme der Dichte mit steigendem Wasserstoffgehalt ist deutlich vorhanden, doch läßt sich eine bestimmte Gesetzmäßigkeit nicht erkennen.

¹⁾ Unsere in der ersten Abhandlung für Zirkon und Zirkonhydrid mitgeteilten Werte, die mit einem Material von nicht annähernd derselben Reinheit erhalten sind, werden durch diese Mitteilung überholt.

²⁾ v. BOLTON, Z. Elektrochem. 11 (1905), 47.

³⁾ J.C.T. Vol. I. S. 340.

Tabelle 2.

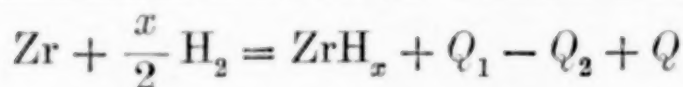
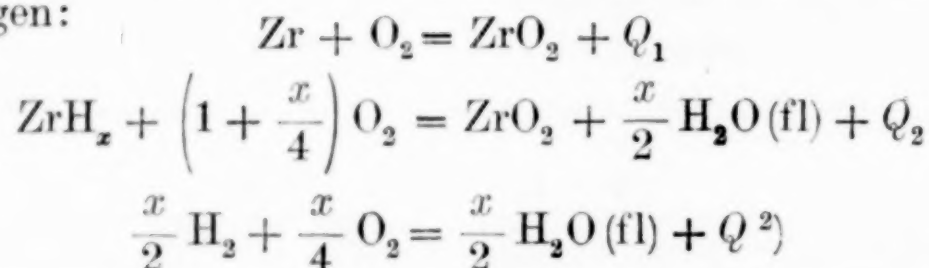
Angewandtes Tantal g	Absorbierter Wasserstoff cm ³ (NTP)	Atome Wasserstoff auf 1 Atom Tantal	Gewichtszunahme durch die Wasserstoffaufnahme in mg		Dichte 25° C
			berechnet	gefunden	
1,3409	23,65	0,28	1,6	1,8	15,77
1,2425	39,43	0,51	3,3	3,3	15,67
1,1080	37,6	0,55	3,4	3,2	15,55
2,2576	107,1	0,69	—	—	15,39
0,9747	45,9	0,76	3,8	3,8	15,10

Das Hydrid mit dem höchsten Wasserstoffgehalt gab die kleinste Dichte von 15,10. Die Abnahme des spezifischen Gewichtes beträgt demnach 9,1%, die Zunahme des spezifischen Volums 10,0%.

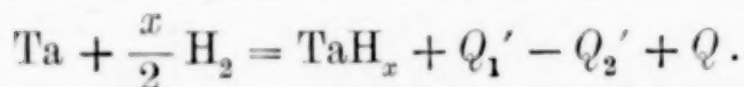
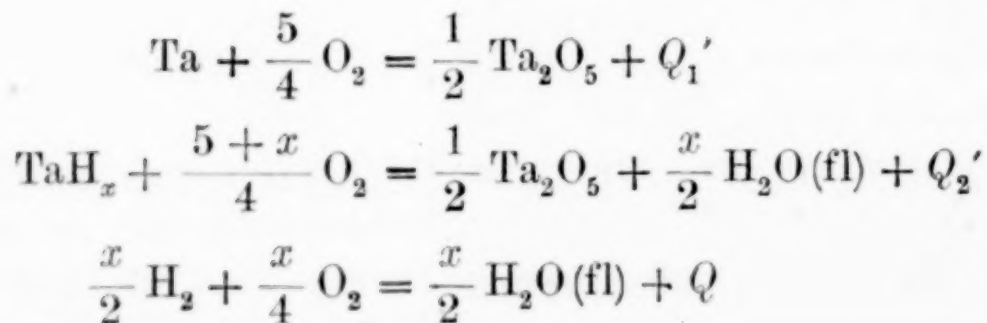
II. Die Bildungswärmen.

Die Bildungswärmen der Wasserstoffverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, der seltenen Erdmetalle und des Kupfers sind durch Auflösen in geeigneten Reagenzien gemessen worden¹⁾. Für Zirkon und Tantal ist ein passendes Lösungsmittel nicht bekannt. Deshalb wurde versucht, die Bildungswärme ihrer Hydride durch Verbrennen der Metalle und ihrer Hydride in der kalorimetrischen Bombe zu ermitteln.

Die Bildungswärme der Hydride ergibt sich aus folgenden Gleichungen:



und



¹⁾ Literatur bei SIEVERTS u. GOTTA, l. c.; vgl. auch HAGEN u. SIEVERTS Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 254.

²⁾ Die Bildungswärme des Wassers aus Knallgas bei 18° und konstantem Volum beträgt 67,57 kcal (LANDOLT-B.-R., 5. Aufl. 1923).

Zu den so errechneten Werten wurde noch die atmosphärische Arbeit des absorbierten Wasserstoffs zugezählt.

Die in der Calorimeterbombe entstehenden Oxyde ZrO_2 und Ta_2O_5 erhitzen sich bei der Verbrennung so stark, daß sie schmolzen. Da schon pulverförmige hochgeglühte Oxyde dieser Art kein Wasser mehr aufnehmen¹⁾, so wurde angenommen, daß die geschmolzen gewesenen Oxyde erst recht nicht mit Wasser reagieren.

Die Genauigkeit der Versuche war nicht so groß, daß sich die Anbringung der sehr kleinen Korrekturen für die Verdampfungswärme des Wassers gerechtfertigt hätte. Nicht immer zu vernachlässigen war dagegen der durch die Unvollständigkeit der Verbrennung entstehende Fehler. Aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Metalls und dem Gewicht des Oxyds ergab sich die aufgenommene Sauerstoffmenge. Aus dieser wurde der unverbrannte Anteil des Metalls und die ihm entsprechende Wärmemenge berechnet. Dagegen wurde die Verbrennung des Wasserstoffs stets als vollständig betrachtet.

Das benutzte Mikroverbrennungscalorimeter von ROTH²⁾ mit V 2 A-Stahlbombe wurde durch Verbrennen von Benzoesäure³⁾ geeicht. Der Wasserwert betrug 573,3. Die Einzelwerte waren 574,7, 571,1, 573,9, 572,1 und 574,8.

Die kleinen Änderungen des Wasserwertes, die sich aus den verschiedenen Versuchsanordnungen ergaben, wurden errechnet. Dabei wurde die spezifische Wärme von Asbest zu 0,2, die von ZrO_2 zu 0,1, und die von Porzellan zu 0,23 angenommen. Es wurde in Sauerstoff von 40 Atmosphären verbrannt.

Zirkon.

Das Zirkon wurde in feinen Drehspänen zur Verbrennung gebracht. Die Zündung geschah mit Tantaldraht, dessen Verbrennungswärme im Laufe dieser Arbeit ebenfalls bestimmt wurde. Ein Zirkonoxydofen von der in Fig. 1 gezeichneten Form und Größe verhinderte

¹⁾ Vgl. z. B. A. SIMON u. A. FISCHER, Über das System $\text{ZrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 130].

²⁾ Das Kalorimeter wurde von der Firma HUGERSHOFF, Leipzig, geliefert.

³⁾ Benzoesäure für calorimetrische Zwecke von KAHLEBAUM.

einen Verlust von Oxyd. Die beiden napfförmigen Hälften des Ofens waren aufeinander geschliffen. An zwei Stellen gestatteten möglichst eng gehaltene Kanäle die Zuführung des Zünddrahtes. Nur die Ver-



Fig. 1.

suche wurden berücksichtigt, die bei nachträglicher Wägung eine nahezu vollständige Verbrennung ergaben. Die Verbrennungswärme ergab sich im Mittel aus drei Versuchen zu 255,5 kcal für 1 g-Atom = 91,22 g Zirkon. Tabelle 3 gibt die genauen Versuchsdaten. Die Zündenergie wurde jedesmal mit Hilfe eines Amperemeters und eines Voltmeters ermittelt und betrug 1—2 cal.

Die Verbrennung des Zirkonwasserstoffs geschah in genau derselben Weise wie die des Metalls. Die Verbrennung erfolgte schwerer und unvollkommener als beim Metall. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Wasserwert des Calorimeters	Gewicht des Zünddrahtes	Angewandte Menge Zirkon	Verbranntes Zirkon ¹⁾	Korrigierte Temperaturerhöhung	Wärmetönung für 1 g-Atom Zirkon in kcal
573,7	0,0334	0,2380	0,2378	1,239 ⁰	255,0
573,6	0,0403	0,2687	0,2684	1,412 ⁰	256,6
573,6	0,0323	0,2528	0,2526	1,309 ⁰	255,0

Tabelle 4.

g-Atome H auf 1 g-Atom Zirkon	Wasserwert des Calorimeters	Gewicht des Zünddrahtes	Menge des im Hydrid enthaltenen Zirkons	Verbranntes Zirkon ¹⁾	Korrig. Temperaturerhöhung	Verbrennungswärme für 1 Mol ZrH _{1,92} in kcal
1,92 ²⁾	573,7	0,0379	0,2065	0,2033	1,183 ⁰	280,8
1,92	573,8	0,0467	0,2690	0,2627	1,532 ⁰	282,5
1,92	574,0	0,0364	0,2611	0,2576	1,479 ⁰	282,6

¹⁾ Beim Verbrennen des Zirkons war das Verhältnis Sauerstoff: Zirkon in allen 3 Versuchen der Tabelle 3 sehr nahe 32,0:90,6. Für die Berechnung des verbrannten Zirkons ist deshalb auch in Tabelle 4 dieses Verhältnis zugrunde gelegt, für die übrigen Umrechnungen aber selbstverständlich das erst kürzlich Neubestimmte Atomgewicht des Zirkons 91,22 benutzt worden. Auf welche Ursache es zurückzuführen ist, daß das Zirkonium 0,6% Sauerstoff mehr aufnahm als die Formel verlangt, wurde nicht ermittelt. Hafniumgehalt wirkt im entgegengesetzten Sinne; Bildung von Superoxyd oder Nitrat ist unwahrscheinlich.

²⁾ Im Laufe der Versuche wurde einmal ein Maximalsättigungswert von 1,95 Atomen Wasserstoff auf 1 Atom Zirkon erhalten.

Die mittlere Verbrennungswärme für 1 Mol $\text{ZrH}_{1,92}$ beträgt 282,0 kcal. Die Bildungswärme von 1 Mol $\text{ZrH}_{1,92}$ aus den Elementen ist also

$$255,5 - 282,0 + \frac{67,57}{2} \cdot 1,92 + 0,5^1) = 38,9 \text{ kcal.}$$

Tantal.

Die Verbrennung des Tantals wurde ebenfalls in dem beim Zirkon beschriebenen kleinen Ofen ausgeführt. Der Draht wurde zu kleinen Spiralen gewunden und über ein kurzes Stück Tantaldraht, das als Zünddraht diente, gehängt. Die Verbrennungswärme betrug im Mittel 239,5 kcal für 1 g-Atom = 181,5 g Tantal. Die einzelnen Daten unserer Versuche sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Wasserwert des Calorimeters	Angewandte Menge Tantal in g	Verbranntes Tantal	Korrigierte Temperatur- erhöhung	Wärmetönung für 1 g-Atom Tantal in kcal
573,9	0,5441	0,5430	1,253 ^o	239,7
573,9	0,5191	— ²⁾	1,195 ^o	239,1
573,7	0,5204	0,5186	1,197 ^o	239,6

Die Verbrennung des Tantalhydrids (Spiralform) bereitete große Schwierigkeiten. Verhältnismäßig am besten gelang sie in einem Ofen von nebenstehender Form aus einer Al_2O_3 -reichen Spezialporzellanmasse der staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin³⁾. Am Boden lag eine auswechselbare Porzellanplatte, die noch mit geglühtem Zirkonoxyd bedeckt wurde. Die beiden Zündzuführungen aus Platin führten durch den perforierten Deckel und die Siebplatte, und trugen gleichzeitig die obere Hälfte des Ofens, gegen die die untere mittels eines federnden Asbestkissens angedrückt war. Der Raum zwischen den beiden Siebplatten wurde mit Glaswolle ausgefüllt. Der Grad der Verbrennung wurde aus der Gewichtszunahme des ganzen Ofens ermittelt. Leider schmolzen die Zu-

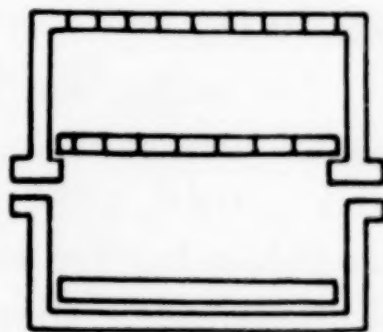


Fig. 2.

¹⁾ Korrektur für die äußere Arbeit.

²⁾ Wägung mißlungen. Da das Oxyd ausnahmsweise reinweiß war, wurde 100%ige Verbrennung angenommen.

³⁾ Die Anregung zum Bau dieses Ofens gab uns die Arbeit von MOOSE u. PARR, Journ. Amer. chem. Soc. 46 II (1924), 2656.

führungsdrähte aus Platin mit dem Tantal oft zusammen, so daß aus diesem Grunde und wegen der unvollkommenen Verbrennung unter einer großen Reihe von Versuchen nur zwei leidlich brauchbare waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

g-Atome H auf 1 g-Atom Tantal (x)	Wasser- wert des Calori- meters	Gewicht des Zünd- drahtes	Menge des im Hydrid enthaltenen Tantals	Ver- branntes Tantal	Korrig. Temp.- Erhöhung in °C	Verbren- nungswärme für 1 Mol TaH_x in kcal
0,66	575,3	0,0354	0,4798	0,4601	1,249	263,2
0,78	575,2	0,0371	0,4665	0,4016	1,112	262,4

Für die Bildungswärme von 1 Mol TaH_x ergibt sich aus dem ersten Versuch ($TaH_{0,66}$):

$$239,5 - 263,2 + \frac{67,57}{2} 0,66 + 0,2 = - 1,2 \text{ kcal,}$$

aus dem zweiten Versuch ($TaH_{0,78}$):

$$239,5 - 262,4 + \frac{67,57}{2} 0,78 + 0,2 = + 3,5 \text{ kcal.}$$

Besprechung der Ergebnisse.

Bei den Eichwerten beträgt die größte Abweichung vom Mittel etwa 0,4%.

Die wegen der unvollständigen Verbrennung angebrachte Korrektur beträgt beim Zirkon, beim Tantal und Zirkonhydrid nur etwa $\pm 0,6\%$ oder $\pm 1,5$ kcal für 1 g-Atom Metall. Viel höher sind die Fehler bei der sehr unvollständig verlaufenden Verbrennung des Tantalhydrids. Hier sind die Fehlergrenzen schwer abzuschätzen. Schon die beiden einzigen leidlich brauchbaren Werte unterscheiden sich um 4,7 kcal.

Die von uns gemessene Verbrennungswärme des Zirkons beträgt im Mittel

$$255,5 \text{ kcal.}$$

NEUMANN und WEISS¹⁾ haben für die Bildungswärme des Zirkondioxyds durch Verbrennung zweier verschiedener Metallproben die weit auseinanderliegenden Werte 177,4 und 229 kcal gefunden, von denen der erste in die Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN (5. Auflage)

¹⁾ NEUMANN u. WEISS, Z. anorg. Chem. **65** (1910), 248.

übergegangen ist. — In der folgenden Übersicht sind die nunmehr gut bekannten Verbrennungswärmen der Metalle der Titangruppe zusammengestellt.

Ti	Zr	Hf	Th
218,4 ¹⁾	255,5	—	328 ²⁾

Zeichnet man die Verbrennungswärmen in Abhängigkeit von der Periodennummer³⁾ der Metalle in ein rechtwinkliges Koordinatensystem, so liegen die Werte auf einer geraden Linie (Fig. 3). Durch Interpolation ergibt sich die Verbrennungswärme des Hafniums zu rund 290 kcal.

Die Verbrennungswärme von 1 g-Atom Tantal beträgt nach unseren Messungen im Mittel 239,5 kcal; die Bildungswärme eines Mols Tantalpentoxyd also 479 kcal.

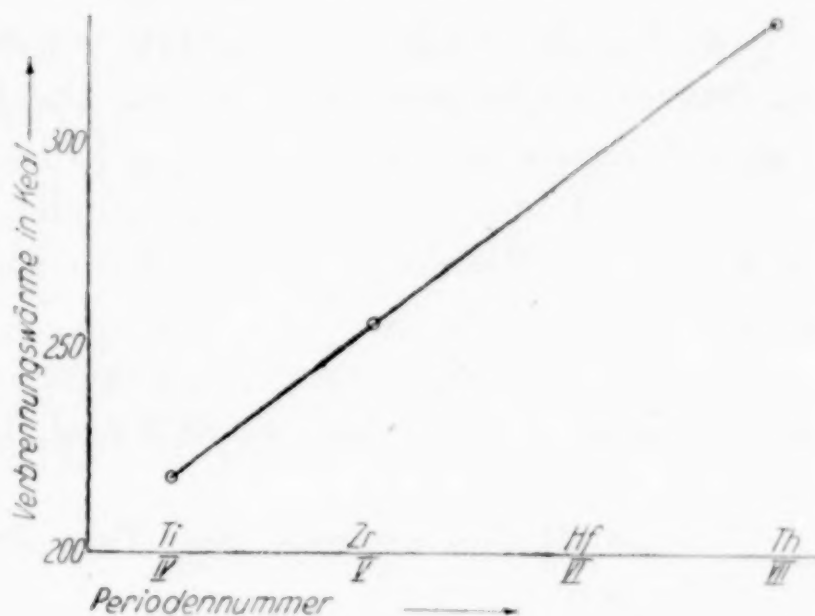


Fig. 3.

MOOSE und PARR⁴⁾ haben mit einem ebenfalls sehr reinen Tantaldraht einen 4% höheren Wert, 498,4 kcal gefunden. Die Ursache für die Abweichung wissen wir nicht anzugeben.

Die Bildungswärme von 1 Mol $\text{ZrH}_{1,92}$ beträgt 38,9 kcal;

1 Mol H_2 wird also von 1,042 g-Atom Zirkon mit einer Wärmetönung von 40,5 kcal aufgenommen. Sie ist fast ebenso groß wie die auf 1 Mol Wasserstoff bezogenen Bildungswärmen der Hydride der Erdalkalimetalle und seltenen Erdmetalle⁵⁾.

Aus den Beobachtungen über die Verbrennung des Tantalhydrids läßt sich für seine Bildungswärme nur ableiten, daß sie wahrscheinlich schwach positiv ist. Legt man versuchsweise den zweiten Wert

¹⁾ MIXTER, Z. anorg. Chem. 74 (1911), 124.

²⁾ Mittel aus den Bestimmungen von v. WARTENBERG (326 kcal) und von CHAUVENET (330 kcal). L.-B.-Tabellen, 5. Aufl., S. 1542.

³⁾ Vgl. hierzu MIXTER, Z. anorg. Chem. 88 (1914), 269.

⁴⁾ MOOSE u. PARR, Journ. Amer. chem. Soc. 46 (1924), 2656.

⁵⁾ SIEVERTS u. GOTTA, l. c.

(3,5 kcal) zugrunde, so berechnet sich, daß bei der Absorption von 1 Mol H_2 durch 2,56 g-Atome Tantal rund 9 kcal frei werden. Eine ganz ähnliche Bildungswärme besitzt der Palladiumwasserstoff, der auch sonst dem Tantalwasserstoff in mancher Beziehung ähnlich ist.

Zusammenfassung.

1. Die von DE BOER bestimmte Dichte des reinen Zirkonmetalls 6,53 wurde bestätigt. Die Dichte eines Zirkonhydrids von der Zusammensetzung $ZrH_{1,92}$ wurde zu 5,67 bestimmt.

2. Für die Dichte des Tantals wurde in Übereinstimmung mit v. BOLTON 16,62 gefunden, für die Dichte eines Tantalwasserstoffs von der Zusammensetzung $TaH_{0,76}$ 15,10.

3. Die Bildungswärme des Zirkondioxyds ergab sich durch Verbrennung des Metalls in Sauerstoff zu 255 kcal, die des Tantalpentoxyds zu 479 kcal.

4. Die Bildungswärme des Zirkonhydrids von der Zusammensetzung $ZrH_{1,92}$ ergab sich zu 38,9 kcal, bezogen auf 1 Mol Wasserstoff zu 40,5 kcal.

5. Die Bildungswärme des Tantalhydrids ist wahrscheinlich schwach positiv.

Für die Bereitstellung von Mitteln danken wir der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung.

Jena, Chemisches Institut, den 14. Januar 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1930.

Über die Gewinnung von Rubidium- und Cäsiumpräparaten aus dem Carnallit. II.

VON GERHART JANDER UND FRANZ BUSCH.

I. Allgemeines.

Der in Deutschland natürlich vorkommende Carnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthält vielfach kleine Mengen Rubidiumcarnallit (bezogen auf RbCl etwa 0,02%) und spurenweise auch Cäsiumcarnallit. Rubidium- und Cäsiumpräparate¹⁾ hat man aus ihm bisher in der Weise gewinnen können, daß man den Carnallit teilweise zersetzte, wobei sich Kaliumchlorid abschied, und umkristallisierte. Nach vier- bis fünfmaligem Umkristallisieren hat sich der Rubidiumcarnallit in dem Kristallisat so weit angereichert, daß sich nunmehr die weitere Abtrennung des Rubidiums vom Kalium durch eine recht häufig wiederholte, fraktionierte Kristallisation einerseits der Alkali-Aluminiumalaune, andererseits der Alkalichlorostannate erreichen ließ. Nach Fällung des Aluminiums oder Zinns auf nassem Wege wurde dann aus den Filtraten das gewünschte Rubidiumsalz dargestellt.

Bei allen diesen Operationen begleitet das in sehr geringer Menge vorhandene Cäsium das Rubidium. Schätzungsweise dürften nur etwa 1% der aus den Carnalliten gewonnenen Rubidiumpräparate entsprechende Cäsiumsalze sein. In ähnlich langwieriger und verlustreicher Weise wie die Rubidiumsalze sich von denen des Kaliums abtrennen lassen, können nun auch die des Cäsiums von denen des Rubidiums geschieden werden.

Vor einiger Zeit haben wir²⁾ ein anderes Verfahren angegeben, nach dem sich verhältnismäßig glatt und schnell aus Carnalliten hochwertige Rubidiumpräparate gewinnen lassen. Wir gingen aus von dem sogenannten künstlichen Carnallit, welcher in den Kaliwerken bei der technischen Verarbeitung des natürlich vorkommenden Carnallits auf Kaliumchlorid als Zwischenprodukt auftritt und einen einmal umkristallisierten Carnallit vorstellt. Aus diesem

¹⁾ W. FEIT u. K. KUBIERSCHKY, Chem. Ztg. 16 (1892), 335.

²⁾ G. JANDER u. H. FABER, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 321 ff.

ersten künstlichen Carnallit wurde durch Umkristallisieren ein zweiter künstlicher Carnallit hergestellt, dessen salzsaure Auflösung sich bereits mit einer Lösung von Natriumsilicomolybdat fällen ließ. Das auffallende Rubidiumsilicomolybdat wurde mit Salzsäure gewaschen, filtriert, getrocknet und dann durch Erwärmen im Salzsäuregasstrom zersetzt. Hierbei sublimierte in eine Vorlage hinein Molybdänhydroxychlorid, das leicht zu wieder verwertbarer Silicomolybdänsäure verarbeitet werden konnte. Beim Ausziehen des Rückstandes mit Wasser gingen nur die Alkalichloride in Lösung, während die ungelöste Kieselsäure abfiltriert werden konnte. Beim Eindampfen des Filtrates hinterblieb ein Chloridrückstand, der zu etwa 80% aus Rubidiumchlorid bestand. Etwas Kaliumsilicomolybdat war also unauswaschbar, aller Wahrscheinlichkeit nach isomorph der ausgefällten Rubidiumverbindung beigemischt gewesen. Durch Wiederholung der Silicomolybdatfällung und der Zersetzung in Salzsäuregasstrom ließ sich ein fast völlig reines Rubidiumchlorid erhalten.

Wir hatten festgestellt, daß in einem Liter etwa 3 n-Salzsäure so viel Rubidiumsilicomolybdat in Lösung geht, als 435 mg RbCl entsprechen. Nach MOSER und RITSCHEL¹⁾ lösen sich in einem Liter Wasser 400 mg Cäsiumsilicomolybdat. Dem Cäsiumsalz dürfte — analog dem Rubidiumsalz²⁾ — ohne Berücksichtigung von Kristallwasser im Grenzfall die Formel $\text{Cs}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ zukommen mit einem Molekulargewicht von annähernd 2390. Es enthält demnach im ungünstigsten Falle ein Liter mit dem Komplexsalz gesättigter Lösung nur so viel, als 113 mg Cäsiumchlorid entsprechen. Wie jedoch eigene Vorversuche zeigten, gingen von reinem, präparativ dargestellten Cäsiumsilicomolybdat in einem Liter — allerdings 2,5 n. Salzsäure — durch etwa halbstündiges, turbulentes Rühren bei Zimmertemperatur nur so viel in Lösung, als 32 mg Cäsiumchlorid entsprechen.

Aus diesen Löslichkeitsverhältnissen folgt, daß auch in den nach dem neuen Verfahren gewonnenen Rubidiumpräparaten die im natürlichen Carnallit spurenweise vorkommenden Cäsiumsalze enthalten sein dürften. Sie ohne größere Umständlichkeiten schnell und möglichst rein zu erhalten, ergab sich von selbst als nächste Fortsetzung der früheren Untersuchungen.

¹⁾ L. MOSER u. E. RITSCHEL, Monatsh. **46** (1926), 9.

²⁾ A. ROSENHEIM u. J. PINSKER, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 93.

II. Die Grundlagen für die Gewinnung der Cäsiumsalze¹⁾.

Einige von MOSER und RITSCHEL²⁾ mitgeteilte Löslichkeitszahlen von Cäsium- und Rubidiumkomplexverbindungen, welche zum analytischen Nachweis verwendet werden können, lassen eine schnelle, wenigstens präparativ ausreichende Trennung der Rubidium- und Cäsiumsalze voneinander möglich erscheinen. Es ist hierbei allerdings die Schwierigkeit zu berücksichtigen, daß höchstens etwa 1% des vorliegenden Chloridgemisches aus Cäsiumchlorid besteht.

Nachdem eine Cäsiumchloridlösung mit salzsaurer Antimonchloridlösung versetzt und das Cäsium-Antimonchlorid ausgefällt war, war die Lösung noch 0,015 molar an Cäsiumchlorid; eine entsprechend behandelte Rubidiumchloridlösung war noch 1,43 molar an Rubidiumchlorid. Bei Zinnbromwasserstoffsäure als fällendem Reagens sind die analogen Werte 0,00167 molar an Cäsiumbromid, bzw. 0,084 molar an Rubidiumbromid. Rubidiumantimonchlorid ist also hundertmal so löslich als Cäsiumantimonchlorid, Rubidiumzinnbromid nur fünfzigmal so löslich als Cäsiumzinnbromid. Die Löslichkeitsverhältnisse der anderen von MOSER und RITSCHEL noch angeführten Komplexverbindungen des Rubidiums und Cäsiums sind mit Bezug auf den gedachten präparativen Zweck ungünstiger.

Eine umgekehrte Löslichkeitsreihe liegt bei den Alkalibitartraten, Perchloraten und Chloriden vor. Das Kaliumbitartrat ist das schwerlöslichste, etwas löslicher ist schon die Rubidiumverbindung und nicht unerheblich leichter löslich das Cäsiumbitartrat. FEIT und KUBIERSCHKY haben deswegen versucht, vor der Fällung des Cäsiums als Cäsium-Antimonchlorid die Hauptmenge des Rubidiums als Bitartrat zu entfernen. Sie haben aber mit der Methode keine besonders guten Erfahrungen gemacht. Beim Nachprüfen dieses Arbeitsganges sind auch wir zu der Meinung gekommen, daß er kein glatter und schneller Weg der Trennung von Rubidium und Cäsium ist.

Bei 20° sind in 100 g gesättigter Lösung 25 g Kaliumchlorid, 48 g Rubidiumchlorid und 65 g Cäsiumchlorid enthalten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind zwar nicht so günstig wie bei den Bitartraten, sie werden aber günstiger beim Arbeiten in Salzsäuren stärkerer Konzentration und in Wasser-Alkoholgemischen. Hinzu kommt, daß die Neigung zur Bildung von Mischkristallen zwischen den einfachen Salzen vom Typus des Rubidiumchlorids und Cäsium-

¹⁾ Das aus dem Nachfolgenden sich ergebende Verfahren für die Gewinnung von Cäsiumsalzen ist durch die Kali-Forschungsanstalt zum Patent angemeldet worden.

²⁾ MOSER u. RITSCHEL, l. c.

chlorids geringer ist als bei den Verbindungen mit komplizierterem Anion von der Art des Bitartrats. Literaturangaben und die eigenen Versuche, welche nunmehr kurz besprochen seien, bestätigen das.

Die Versuche zur Trennung der Hauptmenge des Rubidiumchlorids vom Cäsiumchlorid wurden folgendermaßen ausgeführt. Die reinen Alkalichloride wurden einzeln abgewogen, ihre Mischung lösten wir in verdünnter Salzsäure (etwa 2,5 n.). Über die Mengen- und Volumenverhältnisse gibt die tabellarische Übersicht über die Versuche Auskunft. Zu der Lösung wurden nacheinander mehrere Portionen von Alkohol hinzugegeben, so konnten einzelne Fraktionen von Rubidiumchlorid erhalten werden, welche auch einzeln abfiltriert und auf ihren Reinheitsgrad untersucht wurden. Um hierbei zu verhindern, daß Cäsiumchlorid — etwa durch lokal zu hohe Alkoholkonzentrationen — mit dem ausfallenden Rubidiumchlorid mitgerissen wurde, geschah das Versetzen der salzsauren Chloridlösung jedesmal in der Wärme und mit erwärmten Alkohol, wobei zunächst überhaupt keine Fällung von Rubidiumchlorid entstand. Erst beim Stehenlassen kristallisierten die einzelnen Rubidiumchloridfraktionen aus. Auf diese Weise gelang es, aus der salzsauren Chloridlösung, welche gegen Ende der Operationen etwa 90% Alkohol enthielt, noch hundertprozentiges Rubidiumchlorid zu erhalten. In der verbleibenden Lösung war dann, je nach den Ausgangsmengen, das Verhältnis von Cäsiumchlorid zu Rubidiumchlorid in den günstigeren Fällen auf 2 zu 3 bis 1 zu 1 gewachsen. Diese Lösung wurde dann zur Trockne eingedampft, und ihr Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Hieraus fällten wir das Cäsiumchlorid mit salzsaurer Antimontrichloridlösung. Die Volumenverhältnisse müssen so gewählt werden, daß nach Zugabe der Antimontrichloridlösung die Lösung nicht mehr als 1 molar an Rubidiumchlorid ist. Andernfalls fällt zuviel Rubidiumantimonchlorid mit dem Cäsiumantimonchlorid zusammen aus.

Man kann also aus der Auflösung eines Gemisches von viel Rubidium- und wenig Cäsiumchlorid, wie ein solches nach der Zersetzung der Silicomolybdatfällung durch gasförmige Salzsäure im Rückstand vorliegt, die Hauptmenge des Rubidiumchlorids durch Zugabe von Alkohol abscheiden und aus dem Filtrat das Cäsium als Cäsium-Antimonchlorid fällen. Das Cäsium-Antimonchlorid läßt sich bequem durch Erwärmen im Strom gasförmiger Salzsäure zersetzen, wobei Antimontrichlorid in eine Vorlage hineindestilliert und Cäsiumchlorid im Rückstand hinterbleibt. Die salzsaure Antimon-

Versuchsreihe Substanzart	I		II		III		IV	
	RbCl	CsCl	RbCl	CsCl	RbCl	CsCl	RbCl	CsCl
Einwaage in g	1,6724	0,2592	2,4492	0,2208	20,0	1,0	5,0	1,0
Gelöst in 2,5 n-HCl cm ³	10 cm ³		10 cm ³		40 cm ³		30 cm ³	
Normalität dieser Lösung an Alkalichlorid	1,38 n.	0,15 n.	2,02 n.	0,13 n.	4,14 n.	0,15 n.	1,38 n.	0,2 n.
Anteilweise Alkohol (96%) hinzugesetzt insgesamt	~ 50 cm ³		~ 40 cm ³		~ 300 cm ³		~ 225 cm ³	
Danach kristallisierten aus	1,597 g		1,865 g		15,9724 g		3,454 g	
Reinheitsgrad dieses Rubidiumchlorids	95% ig		100% ig		100% ig		100% ig	
Ausbeute in bezug auf die RbCl-Einwaage	90%		76%		80%		68%	
Normalität des Filtrats an Alkalichlorid	0,021 n.	0,016 n.	0,093 n.	0,026 n.	0,097 n.	0,018 n.	0,029 n.	0,026 n.
Der Rückstand des eingedampften Filtrats aufgenommen mit 2,5 n-HCl	10 cm ³		10 cm ³		25 cm ³		30 cm ³	
Normalität dieser Lösung an Alkalichlorid	0,13 n.	0,11 n.	0,48 n.	0,13 n.	1,32 n.	0,24 n.	0,25 n.	0,2 n.
Gefällt mit Lösung von 20% SbCl ₃ in 7 n-HCl	5 cm ³		5 cm ³		15 cm ³		20 cm ³	
Nach Destillation des SbCl ₃ aus der Fällung hinterblieben CsCl	0,1290 g		0,1645 g					0,681 g
Reinheitsgrad dieses Cäsiumchlorids	100% ig							95% ig
Ausbeute berechnet auf das gelöste Cäsiumchlorid	72%		74%					64,5%

trichloridlösung der Vorlage kann wieder ohne weitere Aufarbeitung als Fällungsreagens für neue cäsiumhaltige Lösungen benutzt werden.

In diesem Zusammenhang ist jedoch die Beantwortung einer Frage von Wichtigkeit. Wie steht es mit der Flüchtigkeit des Cäsiumchlorids für sich allein beim Erwärmen im Strom gasförmiger Salzsäure, ferner beim Zersetzen des Cäsiumsilicomolybdats oder des Cäsium-Antimonchlorids durch Salzsäuregas?

Über die Flüchtigkeit des Cäsiumchlorids und des Rubidiumchlorids bei verschiedenen Bedingungen geben die nachfolgenden Versuche Auskunft. Von den Alkalichloriden wurde jedesmal 1 g, welches mit einem Schiffchen in ein weiteres Glasrohr eingeschoben war, erwärmt und gleichzeitig ein Strom gasförmiger Salzsäure langsam darübergeleitet. Das Rohr wurde nicht direkt durch die Flamme erhitzt, sondern mittels eines länglichen Luftbades auf die angegebene Temperatur gebracht. Die Temperatur wurde außen am Rohr, dicht oberhalb des Schiffchens gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Salzsäuregases betrug etwa 5—8 Blasen in der Sekunde.

Alkalichlorid	Dauer des Versuches	Temp. in °C	Verlust in %	Temp. in °C	Verlust in %
Rubidiumchlorid . .	1 Stunde	400	0,0	470	0,1
Cäsiumchlorid	1 Stunde	450	0,3	510	16

Ferner wurde 1 g Cäsiumchlorid — das flüchtigere der beiden Chloride — in etwa 50 cm³ 2 n-Salzsäure gelöst. Mit etwas mehr als der erforderlichen Menge Natriumsilicomolybdat-Lösung wurde das Cäsium gefällt. Das Cäsiumsilicomolybdat wurde im langsamen Strom gasförmiger Salzsäure etwas unterhalb 450° Außentemperatur zersetzt. Vom Cäsiumchlorid konnten 98,3% wiedererhalten werden. Der Verlust von etwa 1½% hat seinen Grund hauptsächlich in der Löslichkeit des Cäsiumsilicomoybdats, weniger in der Flüchtigkeit des Cäsiumchlorids. Aus diesen Versuchen folgt, daß die Verluste an Rubidium und Cäsium, welche im Gange des angedeuteten Gewinnungsverfahrens durch die Flüchtigkeit der Chloride beim Zersetzen der Komplexverbindungen mittels gasförmiger Salzsäure eintreten könnten, nicht erheblich sind. Man darf bei den Sublimations- bzw. Destillationsprozessen nur 450° Außentemperatur nicht wesentlich überschreiten. Andererseits darf man aber mit der Temperatur nicht zu niedrig bleiben, weil sonst die quantitative Verflüchtigung des Molybdänhydroxychlorids aus der Komplexverbindung längere Zeit

in Anspruch nimmt. Später haben wir übrigens an Stelle des Luftbades einen elektrischen Röhrenofen verwendet, der die einmal eingestellte Temperatur besser konstant hielt.

III. Aufarbeitungsgang eines Carnallits.

Ausgehend von den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Grundlagen haben wir nun aus Carnalliten das darin enthaltene Cäsiumchlorid präparativ gewonnen. Die Resultate dieser Versuche gehen aus der Beschreibung des Aufarbeitungsganges hervor. Aus sogenanntem „künstlichen Carnallit“¹⁾ bereiteten wir — unter Beachtung des früher Mitgeteilten²⁾ — zweiten künstlichen Carnallit, wobei wir darauf sahen, daß das bei der heißen Zersetzung hinterbleibende Kaliumchlorid frei von noch unzersetztem, rubidiumhaltigem Carnallit war. Auch die Mutterlauge des zweiten „künstlichen Carnallits“ enthielt keine mit Silicomolybdatlösung fällbaren Mengen von Rubidiums Salzen mehr. Von dem Kristallisat wurden 2,3 kg in 2,9 Liter Wasser warm gelöst und mit 0,9 Liter konzentrierter Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur schied sich noch Kaliumchlorid aus, das abfiltriert und ebenfalls frei von Rubidiumchlorid gefunden wurde. Das wieder auf etwa 60—70° C erwärmte Filtrat wurde nun unter kräftigem Rühren mit saurer Natriumsilicomolybdatlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung der Flüssigkeit über dem sich bildenden Niederschlag versetzt. Nach dem Erkalten wurde die über der Silicomolybdatfällung stehende Flüssigkeit abgehebert und der Niederschlag viermal durch turbulentes Durchrühren mit je 200 cm³ 2,5 n-Salzsäure gewaschen, schließlich durch einen Filtertiegel abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet. So stellten wir uns 260 g — noch kaliumhaltiges — Rubidiumsilicomolybdat her. In Anteilen wurde die Zersetzung der Komplexverbindung durch gasförmige Salzsäure vorgenommen. Sie war in einem weiten, in das Rohr des Ofens gut eingepaßten Rohr in nicht zu dicker Schicht gut ausgebreitet (etwa 1/2 cm). Bei zu großer Schichtdicke dauert die Zersetzung des Silicomolybdatniederschlags und die quantitative Verflüchtigung des Molybdänhydroxychlorids zu lange. Der hinterbleibende Rückstand, welcher ein Gemisch von Rubidiumchlorid, Kaliumchlorid, Kieselsäure und

¹⁾ Die Gewerkschaft „Desdemonia“ in Godenau bei Alfeld an der Leine stellte uns freundlicherweise mehrmals solchen „künstlichen Carnallit“, der ein einmal umkristallisierter Naturcarnallit ist, zur Verfügung. Hierfür sprechen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

²⁾ G. JANDER u. H. FABER, I. c.

wenig Cäsiumchlorid vorstellte, wurde mit Wasser extrahiert und durch Filtration von der Kieselsäure befreit. Das eingedampfte Filtrat enthielt als Rückstand die Alkalichloride. Hiervon wurden nun 16 g in 40 cm³ 2,5 n-Salzsäure gelöst und — wie im vorigen Abschnitt beschrieben ist — mit 50 cm³ Alkohol von 96%₀ versetzt. Als erste Fraktion fiel beim Erkalten ein Gemisch von 1,27 g Rubidiumchlorid und 3,8 g Kaliumchlorid aus. Zu dem Filtrat wurden weitere 300 cm³ Alkohol hinzugegeben, wodurch eine zweite Fraktion von 3,96 g Rubidiumchlorid und 1,95 g Kaliumchlorid erhalten werden konnte. Durch abermaliges Versetzen des Filtrates mit 50 cm³ Alkohol gewannen wir noch weitere 2,08 g Rubidiumchlorid und 0,51 g Kaliumchlorid, zusammen waren also 7,31 g Rubidiumchlorid und 5,42 g Kaliumchlorid abgeschieden. Die erste Fraktion des Chloridgemisches war 30%₀ig, die zweite 67%₀ig und die dritte 80%₀ig an Rubidiumchlorid. Cäsiumchlorid konnte in keiner dieser drei Kristallisate nachgewiesen werden.

Der Eindampfrückstand des Filtrates der dritten Chloridfraktion wurde nun mit 20 cm³ 2,5 n-Salzsäure aufgenommen und mit 5 cm³ einer 20%₀igen Lösung von Antimontrichlorid in 7,5 n-Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen fielen etwa 72 mg Cäsium-Antimonchlorid aus, welche in ein Schiffchen gebracht und bei etwa 250° der Destillation im Salzsäuregasstrom unterworfen wurden. Es hinterblieben 45 mg Cäsiumchlorid, welche sich bei der spektroskopischen Prüfung als praktisch frei von Rubidiumchlorid und Kaliumchlorid erwiesen. Unter Berücksichtigung des Volumens der Mutterlauge ist der in ihr unter unseren Versuchsbedingungen noch gelöst bleibende Anteil an Cäsiumchlorid mit etwa 40 mg zu veranschlagen. Wir gingen aus von 16 g Chloridgemisch, welche 10 bis 11 g Rubidiumchlorid enthielten. Die festgestellten 80 mg Cäsiumchlorid bedeuten also, daß nur etwa 0,8%₀ des im Carnallit zu rund 0,02%₀ vorhandenen Rubidiumchlorids Cäsiumchlorid sind. Zu einem sehr ähnlichen Resultat gelangten übrigens auch FEIT und KUBIERSCHKY bei ihren bereits angeführten Untersuchungen. Wir haben dann später, von erheblich größeren Mengen künstlichen Carnallits ausgehend, uns über die Silicomolybdatfällung bedeutend mehr Chloridgemisch (RbCl, weniger KCl, kleine Mengen CsCl) bereitet und diese auf Cäsiumchlorid verarbeitet. In bezug auf die Cäsiumgewinnung jedoch ergaben sich keine wesentlich neuen Gesichtspunkte mehr, so daß von der Besprechung der Verarbeitung dieser größeren Mengen wohl abgesehen werden kann.

Die Mutterlauge des Cäsium-Antimon-Chloridniederschlags kann zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand das Antimontrichlorids im Salzsäuregasstrom abdestilliert werden. Das hinterbleibende Chloridgemisch, welches Cäsiumchlorid, Rubidiumchlorid und auch etwas Kaliumchlorid enthält, kann wieder der Auflösung des Chloridgemisches, welche aus einer neuen Silicomolybdatfällung gewonnen wurde, hinzugefügt werden. So wird alles Wertvolle, erst einmal in die Silicomolybdatfällung hineingegangene Cäsium der Carnallite erfaßt.

Die Reinigung der verschiedenen durch den wachsenden Alkoholzusatz erhaltenen Fraktionen von Rubidiumchlorid gestaltet sich wohl am besten in der Weise, daß die Auflösung der ersten Fraktion mit dem niedrigsten Gehalt an Rubidiumchlorid der salzsauren Auflösung eines später verarbeiteten, zweiten künstlichen Carnallits, welche mit Silicomolybdatlösung gefällt werden soll, hinzugefügt wird. Die Kristallfraktionen jedoch mit 60—80% Rubidiumchlorid können dagegen gelöst und mit Silicomolybdatlösung umgefällt werden. Wie in der vorhergehenden, bereits zitierten Arbeit gezeigt werden konnte, erhält man auf diese Weise praktisch reine Rubidiumchloridpräparate.

4. Die Bereitung der sauren Silicomolybdatlösung.

Bei unseren früheren Versuchen über die Gewinnung von Rubidiums Salzen aus Carnalliten hatten wir uns zur Fällung des Rubidiums (und des Cäsiums) einer sauren Natriumsilicomolybdatlösung bedient, welche in Anlehnung an Angaben von Moser¹⁾ hergestellt worden war. Da aber eine glatte und — in bezug auf das angewendete Molybdäntrioxyd möglichst — verlustlose Bereitung hiernach nicht immer zu erzielen war, so haben wir einen anderen Weg der Darstellung gewählt, nach welchem wir zuverlässige und haltbare Reagenzlösungen erhielten.

Von festem Natriumhydroxyd wurden 60 g in 400 cm³ Wasser gelöst. In diese zum Sieden erhitzte und im Sieden erhaltene Lösung wurden portionsweise im Laufe von 10—15 Minuten insgesamt 172 g des käuflichen oder auch zurückgewonnenen ammonsalzfreien Molybdäntrioxyds eingetragen. Mit dem Hinzusetzen neuer Anteile warteten wir, bis sich die vorhergehende Portion aufgelöst hatte. Als alles — höchstens bis auf eine äußerst geringfügige Suspension — in Lösung gegangen war, nahmen wir den großen Rundkolben von der Flamme und gossen

¹⁾ MOSER, l. c.

500 cm³ kaltes Wasser in die Lösung. Unter dauerndem und kräftigem Umrühren wurden nunmehr rasch, aber in Anteilen, 350 cm³ einer etwas verdünnten Salpetersäure (250 cm³ konzentrierte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,39 mit destilliertem Wasser auf 350 cm³ aufgefüllt) hinzugesetzt. Hierbei darf keine bemerkenswerte Menge einer bleibenden Fällung entstehen! Unmittelbar nach dem Zusatz der Salpetersäure gossen wir in dünnem Strahle, ebenfalls unter dauerndem und starkem Rühren die Natriumsilikatlösung zur angesäuerten Molybdatlösung. Die Natriumsilikatlösung ihrerseits war bereitet durch Auflösen von 28 g des käuflichen, kristallisierten Natriumsilikats ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in 125 cm³ 2 n-Natronlauge. Auch diese Lösung mußte jedesmal zuvor 10–15 Minuten im Kochen erhalten werden. So wurden etwa vorhandene Polysilikate in Monosilicate aufgespalten. Die Nichtbeachtung dieses Punktes führte anfänglich mitunter zu sauren Natriumsilicomolybdatlösungen, welche beim Eindampfen oder Stehen durch Abscheidung gallertartiger Kieselsäure unbrauchbar wurden. Die schließlich resultierende Reagenzlösung sah intensiv gelb aus und wurde auf dem Wasserbade auf ein Volumen von 700–800 cm³ eingedampft. Der sich dabei hin und wieder einmal abscheidende geringe Niederschlag¹⁾ konnte auf einem Faltenfilter gesammelt werden und durch Destillation im Salzsäuregasstrom das in ihnen enthaltene Molybdän als Hydroxychlorid wiedergewonnen werden.

5. Weitere Versuche und Fragestellungen.

Bei dem Verfahren, die in den Auflösungen umkristallisierter Carnallite enthaltenen Rubidium- und Cäsiumsalze durch Fällung mittels saurer Natriumsilicomolybdatlösung zu gewinnen, ergibt sich von selbst die Frage nach der Wiedergewinnung des Molybdäns. Die in der ausfallenden Komplexverbindung enthaltene Molybdänsäure wird praktisch vollständig wiedergewonnen. Bei der Zersetzung des Rubidiumsilicomolybdates durch einen Strom gasförmiger Salzsäure in der Wärme sublimiert die Molybdänsäure als Molybdänhydroxychlorid $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ hinweg und schlägt sich an dem kälteren abnehmbaren Teil des Sublimationsrohres als weiße, kristalline Masse nieder, ein kleiner Rest gelangt bis in die Flüssigkeit des Vorlagegefäßes. Beide Anteile hinterbleiben leicht beim Ab-

¹⁾ Er kann aus Ammoniumsilicomolybdat bestehen und ist dann auf die Verwendung nicht ammoniumsalzfreier Reagenzien — besonders Molybdänsäure — zurückzuführen.

dampfen mit Wasser als Molybdänsäure, die wieder zur Bereitung neuer Reagenzflüssigkeit verwendet werden kann.

Auch die Molybdänsäure des im Überschuß zur Auflösung umkristallisierter Carnallite hinzugesetzten Silicomolybdats läßt sich zum großen Teil wiedergewinnen. Diese Molybdänsäure befindet sich im Filtrat der Rubidiumsilicomolybdatfällung zusammen mit sehr viel Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid. Ferner ist dieses Filtrat salzsauer. Nach Zugabe von überschüssiger, konzentrierter, wäßriger Ammonnitratlösung jedoch scheidet sich beim Stehenlassen gelbes Ammonsilicomolybdat aus, welches den größten Teil der zuviel hinzugesetzten Molybdänsäure enthält. Nach Abhebern oder Abfiltrieren der Mutterlauge wird der Ammoniumsilikatniederschlag getrocknet und die darin enthaltene Molybdänsäure durch Destillation im Salzsäuregasstrom als Molybdänhydroxychlorid verflüchtigt. Die aus der Vorlageflüssigkeit erhaltene Molybdänsäure wird durch längeres Erhitzen auf 300° vom größten Teil der mit überdestillierten Ammonsalze befreit.

Dem Aufarbeitungsgang des natürlich vorkommenden Carnallits in Godenau¹⁾ ließen sich Kristallfraktionen entnehmen, welche „künstlichen Carnallit“ enthielten und sich aus einer Mutterlauge von 70 bis 80° , von 45° und von etwa 20° C abgeschieden hatten. Es lag nun durchaus im Bereich der Möglichkeit, daß die ersten, noch aus heißen Lösungen ausfallenden Kristallanteile reicher an Rubidium- und Cäsiumsalzen waren, als die „künstlichen Carnallite“, welche sich erst während des Verweilens in den großen Kühlgefäßen beim Abkühlen bis auf etwa 20° bildeten. Wir haben deswegen die erwähnten drei Kristallfraktionen auf ihren Rubidiumchloridgehalt untersucht. Es ergab sich aber innerhalb der Versuchsfehler praktisch der gleiche Gehalt an den Chloriden der seltenen Alkalien, so daß man ohne erhebliche Nachteile den gewöhnlichen „künstlichen Carnallit“ als Ausgangsmaterial für die Bereitung von Rubidium- und Cäsiumsalzen verwenden kann.

Wir haben auch einige Versuche angestellt über die Frage, ob die Fällung des Rubidiums und Cäsiums mittels Natriumsilicomolybdat-Lösung nicht vorteilhafterweise erst in der salzsauen Auflösung eines dreimal oder noch öfter umkristallisierten Carnallits vorzunehmen ist. Die Beantwortung dieser Frage hängt vom Standpunkt des Beurteilers ab. Gegen die Vornahme der Fällung in der

¹⁾ Vgl. Fußnote auf S. 171.

Auflösung eines noch mehrmals umkristallisierten Carnallits spricht, daß dadurch das Verfahren etwas langwieriger wird und daß aller Wahrscheinlichkeit nach die unvermeidlichen Verluste an dem wertvolleren Bestandteil, dem Cäsiumchlorid, etwas größer werden. Für die Vornahme der Fällung in der Lösung eines noch weiter umkristallisierten Carnallits könnte folgendes sprechen: 1. Die unvermeidlichen Verluste an dem allerdings weniger wertvollen der beiden seltenen Alkalichloride, dem Rubidiumchlorid, dürften wegen der nicht unerheblichen Löslichkeit des Rubidiumsilycomolybdates kaum wesentlich größer werden. 2. Da man beim Umkristallisieren des Carnallits nach der beschriebenen Arbeitsweise etwa $\frac{1}{3}$ der angewendeten Menge als „künstlichen Carnallit“ wiedererhält und dieses Mengenverhältnis auch weiterhin gewahrt bleibt, so wäre auch die Fällung der etwa gleichen Menge an seltenen Alkalichloriden in $\frac{1}{3}$ des Flüssigkeitsvolumens vorzunehmen, wenn die Auflösung eines dritten an Stelle eines zweiten „künstlichen Carnallits“ vorliegt. Dadurch spart man — absolut genommen — an überschüssig hinzuzusetzender Silicomolybdatlösung. 3. Die ausfallende Komplexverbindung ist bereits reicher an Rubidium- und Cäsiumsilycomolybdat und enthält dafür etwas weniger Kaliumsilycomolybdat.

Göttingen, *Anorganische Abteilung des allgemeinen chemischen Universitätslaboratoriums. Januar 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1930.

Über die Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide.

II. Näheres über Zirkonium.

Von J. H. DE BOER und J. D. FAST.

Mit 11 Figuren im Text.

A. Einleitung.

Vor einigen Jahren haben wir eine Methode beschrieben¹⁾, nach der das Metall Zirkonium in reiner duktiler Form hergestellt werden kann. Das Prinzip²⁾ beruht darauf, daß Zirkoniumtetrajodid durch thermische Zersetzung an einer glühenden Metallseele in das Metall Zirkonium und in Jodium zerlegt wird. Dabei wurde erwähnt, daß nach dieser Methode auch die anderen Metalle dieser Gruppe — Titanium, Hafnium und Thorium — hergestellt werden können. Das nächste Ziel war nun die nähere Ausarbeitung des Verfahrens für Hafnium, das wir inzwischen mittels einiger verschiedener Methoden von Zirkonium getrennt hatten³⁾ ⁴⁾. Schon bei einer vorigen Gelegenheit wurden einige Resultate mitgeteilt, welche wir mit Hafnium erreichten⁴⁾. Das Hafniumrohmetall, das zur Herstellung des Hafniumjodids diente, war in derselben Weise hergestellt wie das Zirkoniumrohmetall, nämlich durch Reduktion von Tetrachlorid mit Natrium, während das Hafniumtetrachlorid auch wieder wie bei Zirkonium durch Erhitzen von Hafniumdioxyd in einem Chlor-Tetrachlorkohlenstoffstrom erzeugt und in reinem Wasserstoff umsublimiert wurde.

Wegen der Schwierigkeiten der Tetrachloridherstellung mit den ziemlich kleinen Mengen des kostspieligen Hafniums, welche wir

¹⁾ I. Mitteilung dieser Serie: J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 1.

²⁾ A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 345.

³⁾ Vgl. J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 16; J. H. DE BOER u. P. KOETS, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 21.

⁴⁾ J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1926), 216; **165** (1927), 13. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 187.

damals hatten, haben wir aber nach anderen Reduktionsmethoden gesucht, wobei wir hauptsächlich eine Reduktion des Hafniumdioxys zu Hafniumrohmetall ins Auge faßten. Alle die versuchten Reduktionsmethoden haben wir aber erst mit Zirkonium studiert und haben dabei geprüft, wie das erhaltene Rohmetall sich bei der Tetrajodidherstellung und der Zersetzung dieser Verbindung verhielt. In dieser Mitteilung werden wir nun die Erfahrungen beschreiben, welche wir mit einigen Reduktionsmethoden erhalten haben, während weiter auch eine nähere Beschreibung folgt von dem Einfluß verschiedener Verunreinigungen oder Beimischungen des Rohmetalls bei der Herstellung des duktilen Metalls. In Mitteilung III dieser Serie werden dann unsere Erfahrungen mit Hafnium beschrieben werden (siehe dieses Heft).

B. Reduktionsmethoden.]

Fünf Reduktionsmethoden haben wir im Laufe dieser Untersuchungen angewendet, welche uns Zirkoniumrohmetall gegeben haben, das mit Hilfe des Tetrajodids zu einem Zirkoniumstab anwachsen kann. Das Zirkoniumrohmetall, das bei einer gewissen Methode erhalten wird, braucht also nur ein bequemes Ausgangsmaterial zur Herstellung des reinen Metalls zu sein. Die durch thermische Dissoziation des Tetrajodids erhaltenen Stäbe werden auf Aussehen und mechanische Eigenschaften beurteilt, weiter wird die Dichte bestimmt und der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes gemessen. Diese letzte Größe, welche durch freundliche Vermittlung von Dr. C. ZWIKKER gemessen wurde, ist bekanntlich sehr empfindlich für kleine Mengen von vielen Verunreinigungen, welche in allen Verhältnissen oder im beschränkten Maße Mischkristallbildung mit Zirkonium geben. Sie wurde stets zwischen 0° und 100° C gemessen und ist also definiert durch

$$\alpha = \frac{\varrho_{100} - \varrho_0}{100 \varrho_0}.$$

Folgende Reduktionsmethoden haben wir versucht:

1. Reduktion von ZrCl_4 mit Na,
2. Reduktion von ZrO_2 mit Ca und Na,
3. Reduktion von ZrO_2 mit Mg und Na,
4. Reduktion von ZrO_2 mit BaCl_2 und Na,
5. Reduktion von K_2ZrF_6 mit Na.

1. Die Reduktion von Zirkoniumtetrachlorid mit Natrium ist von LELY und HAMBURGER¹⁾ ausgearbeitet. Diese Methode gibt schon sehr reines Zirkonium, nur kann man von dem Pulver durch Pressen keine bearbeitbaren zusammenhängenden Stäbe herstellen, da wohl jedes Körnchen mit einer Oxyd- oder Nitridschicht bedeckt ist²⁾. Das grobkörnige Pulver ist aber ein vorzügliches Ausgangsmaterial zur Herstellung des duktilen Zirkoniums mittels des Tetraiodids.

Beschreibung. Zirkoniumdioxyd, das durch Kochen mit Salzsäure von der Hauptmenge des verunreinigenden Eisens befreit ist, wird in einem Strom von Chlor und Tetrachlorkohlenstoff in einem Porzellanrohr auf ungefähr 800° C erhitzt. Das sublimierende ZrCl_4 wird in einem auf 200° C erhitzten anschließenden Teil des Rohres aufgefangen; das sich aus dem Tetrachlorkohlenstoff bildende Hexachloräthan kondensiert bei dieser Temperatur noch nicht. Eventuell vorhandenes Siliciumdioxyd hinterbleibt zum größten Teil unangegriffen im Porzellanschiffchen, wie wir noch durch besondere Versuche festgestellt haben. Das erhaltene, durch etwas Eisen braun gefärbte Zirkoniumtetrachlorid wird weiter in einer Wasserstoffatmosphäre umsublimiert, wodurch ein reinweißes, aus zusammenhängenden harten, schön kristallinen Stücken bestehendes Produkt erhalten wird.

Zur Reduktion wird das Gemisch von beispielsweise 1 kg Zirkoniumtetrachlorid und 450 g Natrium in ein eisernes Rohr (Fig. 1:A) gefüllt³⁾. Ein zweites in A passendes Rohr B wird dann eingeschoben und fest auf die Reduktionsmasse gepreßt. Bei C werden die zwei Rohre dann zusammengeschweißt. Der schädliche, mit Luft gefüllte Raum ist also nur verschwindend klein. In einem elektrischen Ofen wird nun auf ungefähr 850° C erhitzt. Die bei der eintretenden Reaktion entwickelte Wärmemenge ist so groß, daß das Metall teilweise zusammensintert, was einen Vorteil für die spätere Herstellung des reinen Metalles darstellt.



Fig. 1.

¹⁾ D. LELY u. L. HAMBURGER, Z. anorg. Chem. **87** (1914), 209.

²⁾ A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, l. c.

³⁾ Diese Reduktionsanordnung weicht etwas ab von der bei LELY und HAMBURGER beschriebenen. Sie wurde, ebenso wie das Sublimieren des Tetrachlorids in Wasserstoff, in diesem Laboratorium zuerst von H. KOOPMAN angewendet.

Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wird erst mit Alkohol und später mit Wasser ausgezogen, während weiter das Zirkonium mit Salzsäure ausgekocht wird. Das so erhaltene Rohmetall wird über Tetrajodid in reines duktiles Zirkonium verwandelt, wie es in der ersten Mitteilung dieser Serie beschrieben wurde. Die erhaltenen Stäbe haben, wenn sie bei der guten Temperatur angewachsen sind, das dort beschriebene Aussehen (hoher Metallglanz, Einkristallstücke von einigen Millimetern bis 1 cm lang, vgl. auch Fig. 2 und 3). Sie sind sehr duktil und können auf Draht oder Band verarbeitet werden. Das spezifische Gewicht ist noch abhängig von dem kleinen Hafniumgehalt, welcher, wenn ursprünglich von Handelszirkoniumdioxid ausgegangen wurde, meistens höchstens 0,5% beträgt. Nach einer Korrektur für diesen Gehalt ist das an diesen Stäben bestimmte



Fig. 2.



Fig. 3.

spezifische Gewicht $6,52 \pm 0,01$. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes war bei allen Stäben praktisch derselbe, und zwar $0,435 \pm 0,005 \cdot 10^{-2}$.

2. Die Reduktion von Zirkoniumdioxid mit Calcium und Natrium ist von O. RUFF und H. BRINTZINGER¹⁾ angegeben worden, als eine Verbesserung der Reduktion mit Calcium allein, welche ausführlich von E. WEDEKIND²⁾ studiert wurde. Bei den ersten Versuchen mit dieser Methode waren wir wie bei 1. von mit Salzsäure gereinigtem Handelszirkoniumoxyd ausgegangen, das sich sehr gut mit dieser Methode reduzieren ließ. Als wir aber aus dem erhaltenen Rohmaterial mittels Tetrajodid einen Zirkoniumstab angewachsen ließen, war das Stäbchen spröde und hatte ein rohes Aussehen. Die Ursache dieses Verhaltens war der SiO_2 -Gehalt des Zirkoniumoxyds; das bei der Reduktion erhaltene Silicium (oder Zirkoniumsilicid) gab neben ZrJ_4 auch SiJ_4 , wodurch in dem erhaltenen

¹⁾ O. RUFF u. H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **129** (1923), 267.

²⁾ E. WEDEKIND, Liebigs Ann. **395** (1913), 149.

Stab auch wieder Zirkoniumsilicid anwesend war. Es ist also für unseren Zweck unbedingt notwendig, bei dieser Reduktion von siliciumfreiem Zirkoniumdioxyd auszugehen. Für die folgenden Versuche haben wir das Oxyd hergestellt durch Glühen von reinem, umkristallisierten Zirkoniumoxychlorid ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Man erhält dann das Zirkoniumdioxyd in Form eines sehr feinen Pulvers, das sich sehr gut reduzieren läßt. Weiterhin ist es notwendig, was auch RUFF und BRINTZINGER getan haben, das Calcium vorher im Vakuum zu sublimieren¹⁾. Das Handelscalcium enthält nämlich bedeutende Mengen Silicium, Aluminium und Eisen, welche alle später flüchtige Jodide bilden. Das sublimierte Calcium enthält hauptsächlich noch Eisen. Meistens haben wir auch das Natrium noch vorher sublimiert. Die Reduktion wurde weiter wie unter 1. ausgeführt, also nicht in einem dichtgeschraubten Gefäß, wie RUFF und BRINTZINGER es getan haben, die Reduktionstemperatur konnte dadurch von uns höher gewählt werden (1300°C), als bei den genannten Autoren.

Das Reduktionsprodukt ist weniger zusammengesintert als bei der Tetrachloridreduktion unter 1., da die Reaktion selbst weniger Wärme entwickelt und die erreichte Temperatur also niedriger liegt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Reduktionsrohres wird mit Alkohol, Wasser und Salzsäure ausgewaschen. Wir haben Salzsäure genommen und nicht Essigsäure²⁾, wie RUFF und BRINTZINGER, um das Eisen besser entfernen zu können.

Wenn die Reduktion mit diesen Vorsorgen geleitet wird, ist das erhaltene Rohmetall für das Präparieren des duktilen Zirkoniums sehr gut brauchbar. So wurden bei einem der Versuche 20 g ZrO_2 (aus $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) reduziert, mit 20 g zweifach sublimiertem Calcium und 10 g sublimiertem Natrium. Die Ausbeute an gut brauchbarem Zirkoniumrohmetall war 9,9 g. Von diesem Rohmetall wurden 5,3 g mit 3 g Jodium in einem Pyrexballon erhitzt, worauf auf einer Wolframseele von 40μ ein Zirkoniumstab präpariert wurde. Das

¹⁾ Wir haben die Sublimation in demselben Apparat ausgeführt, wie LELY und HAMBURGER (l. c.) die Sublimierung des Thoriumtetrachlorids. Nach dem Erkalten wird erst trockene Kohlensäure eingelassen, denn das sublimierte Calcium verbrennt sehr leicht an der Luft.

²⁾ Der Gebrauch von Essigsäure ist auch darum zu vermeiden, weil später bei der Bildung von Zirkoniumtetrajodid und dem Anwachsen der Zirkoniumstäbe sich kohlenstoffhaltige Gase bilden können (basisches Eisenacetat), wodurch wieder Zirkoniumcarbid ZrC entsteht und der erhaltene Stab spröde wird. Aus demselben Grunde muß man auch, wenn man filtriert, immer glattes Filtrierpapier verwenden.

Produkt hatte ein normales Aussehen (wie bei 1.), war sehr duktil, spezifisches Gewicht 6,53, $\alpha = 0,438 \cdot 10^{-2}$. Auch der aus den übrigen 4,6 g Rohmetall erhaltene Stab hatte denselben Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes, $\alpha = 0,438 \cdot 10^{-2}$. Man vgl. auch Fig. 4 und 5.

3. Im Anschluß an die Reduktion des Zirkoniumoxyds mit Calcium und Natrium haben wir die Reduktion mit Magnesium und Natrium versucht. Das Magnesium des Handels ist nämlich viel reiner als das Handelscalcium, so daß es ohne weiteres gebraucht werden kann. Die Reduktion wurde in derselben Weise geleitet wie



Fig. 4.

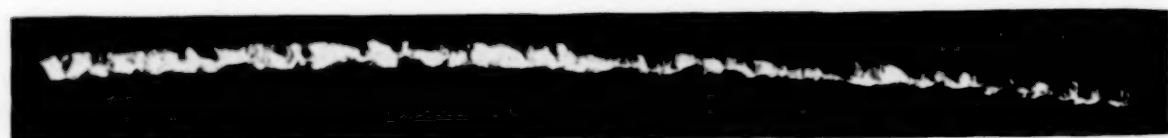


Fig. 5.

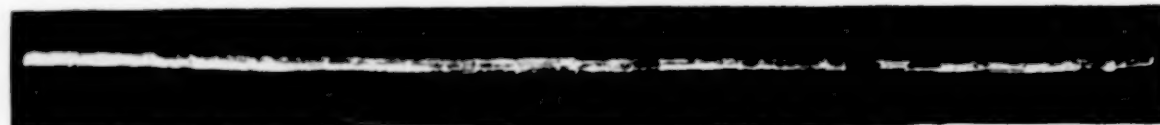


Fig. 6.

die vorige (ZrO_2 aus $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit der Hälfte seines Gewichtes an Mg und ebensoviel Na als Mg; zuletzt ausgewaschen mit Salzsäure). Das erhaltene Rohmetall war sehr geeignet für die Darstellung des duktilen Zirkoniums, alle Stäbe hatten ein gutes Aussehen (vgl. Fig. 6), waren duktil und hatten das gute spezifische Gewicht. Wie aus den Zahlen der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes ersichtlich ist, ist die Reinheit des duktilen Metalles ganz gut, einerlei ob ursprünglich nichtsublimiertes Handelsmagnesium oder sublimiertes Magnesium gebraucht wurde.

Bei der Darstellung des Rohmetalls gebraucht	Temperaturkoeffizient des aus dem Jodid erhaltenen duktilen Metalls $\alpha \cdot 10^2$
Magnesium (DE HAËN) . . .	0,431, 0,425
Magnesium (MERCK) . . .	0,438
Sublimiertes Magnesium . . .	0,431, 0,442

Einmal aber, als wir das Zirkonium bei einer etwas niedrigeren Temperatur der Wolframseele anwachsen ließen, war das erhaltene Produkt nicht duktil und hatte α den Wert $0,394 \cdot 10^{-2}$.

4. Die Reduktion des Zirkoniumdioxys durch ein Alkalimetall und ein Alkalihalogenid eines anderen Alkalimetalles oder ein Erdalkalihalogenid wurde von der Westinghouse Lamp Company geschützt¹⁾. Als Beispiel wird in ihrer Patentbeschreibung die Reduktion des ZrO_2 mit BaCl_2 und Na behandelt. Wir haben auch diese Methode geprüft, um zu sehen, ob das mit ihr erhaltene Metall für die Herstellung des duktilen Zirkoniums brauchbar war. 42 g BaCl_2 (wasserfrei), 10 g ZrO_2 (aus Oxychlorid) und 10 g Na wurden in üblicher Weise auf $1200\text{--}1300^\circ$ erhitzt. Durch die große Menge des Bariumchlorids, welche angewendet werden muß, sintert das Metall nicht zusammen, sondern man erhält ein äußerst feines Pulver. Beim Auswaschen wurde das feinste abgeschlämmt, so daß nur 1,5 g Rohmetall resultierte. Aber auch dieses war anscheinend noch zu fein, so daß es schwierig zu reinigen war. Bei der Herstellung der Zirkoniumstäbe nach dem Jodidverfahren kann eine Zerstäubung des feinen Pulvers nicht verhindert werden, so daß auch dadurch Verunreinigungen in die Stäbe gelangen. Der Zirkoniumstab, der aus diesem Rohmaterial anwuchs, war spröde, während der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes viel zu niedrig war, $\alpha = 0,335 \cdot 10^{-2}$.

5. Das Kaliumzirkoniumfluorid, K_2ZrF_6 , ist eines der wenigen, gut kristallisierenden, wohl definierten Zirkoniumsalze. Besonders wenn man es aus Kaliumchloridlösung kristallisiert, bekommt man das Salz in sehr schönen, langen Nadeln. Von mehreren Autoren wurde die Reduktion des Salzes mit Natrium oder Kalium beschrieben²⁾. Wie haben die Reduktion wieder in derselben Weise ausgeführt, wie die oben beschriebene. 60 g K_2ZrF_6 wurden mit 27,5 g Natrium auf $1200\text{--}1300^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde erst mit Alkohol und Wasser behandelt³⁾.

¹⁾ D.R.P. 441639.

²⁾ E. WEDEKIND u. S. J. LEWIS; L. WEISS u. E. NEUMANN; E. PODZUS, vgl. GMELIN-KRAUTS Handbuch der anorg. Chem. VI, 1 (1928), 653.

³⁾ Es sei hier noch bemerkt, daß sich bei der Reduktion auch Kaliummetall bildet. Natrium verdrängt also bei dieser Temperatur das Kalium. Durch einen besonderen Versuch haben wir dies noch kontrolliert. In einem gleichen Reduktionsrohr wurden 84 g KF mit 27 g Na auf 1200 bis 1300° erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde das Rohr schnell gekühlt und geöffnet. Es hatte sich eine flüssige Kalium-Natriumlegierung gebildet, welche bei -11°C noch flüssig blieb, also ungefähr 75% Gewichtsprozent Kalium enthielt.

darauf wurde einige Male mit Natronlauge ausgekocht. Man kann nämlich nicht direkt mit Salzsäure auswaschen, da, wenn noch in Wasser unlöslich Fluorverbindungen (Zirkoniumverbindungen) zurückgeblieben sind, diese mit Salzsäure reagieren und Fluorwasserstoffsäure entsteht, in der das Zirkoniummetall in Lösung geht.



Fig. 7.

Darum werden diese Verbindungen erst mit Lauge zersetzt und ausgewaschen, worauf zuletzt mit Salzsäure ausgekocht wird. Es wurden 18 g brauchbares Zirkoniumrohmetall erhalten, die Ausbeute ist also sehr gut. Das aus diesem Material hergestellte duktile Zirkonium hatte ein sehr schönes Aussehen (vgl. Fig. 7). Die Duktilität und das spezifische Gewicht waren gut, der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes war normal, $\alpha = 0,428 \cdot 10^{-2}$.

C. Einfluß von Fremdmetallen.

1. Silicium.

Wir haben schon oben erwähnt, daß einige Elemente, welche auch flüchtige Jodide geben, peinlichst vermieden werden müssen. So gibt das Vorkommen von Silicium Anlaß zur Entstehung von Siliciumjodid, wodurch sich wieder in dem anwachsenden Zirkoniumstab Zirkoniumsilicid bildet.

Als weitere Verunreinigungen erwähnten wir schon Aluminium und Eisen, welche auch beide flüchtige Jodide geben.

2. Eisen.

Da auch Eisen durch thermische Dissoziation des Jodids hergestellt werden kann¹⁾, und weiter Eisen immer in kleinen Mengen in dem Rohzirkonium vorkommt (z. B. schon dadurch, daß alle Reduktionen in eisernen Rohren ausgeführt werden), war das Verhalten dieses Metalles sehr wichtig. Nun ist die Temperatur, bei der Eisen anwächst, viel niedriger als die Anwachstemperatur des Zirkoniums. Die Temperatur, auf die die Wolframseele erhitzt wird, um eine gute Zirkoniumausscheidung zu bekommen, ist meistens schon so hoch, daß bei dieser Temperatur das Eisen rascher ver-

¹⁾ A. E. VAN ARKEL, Chem. Weekblad **24** (1927), 90.

dampft als anwächst, wenn nur wenig vorhanden ist, so daß sich kein Eisen abscheidet. In den fertigen Zirkoniumstäben haben wir dann auch keine Spur Eisen auffinden können¹⁾. Die Zwischenstücke aber, welche wir, um größere mechanische Festigkeit zu bekommen, zwischen den Wolframelektroden und der Wolframseele eingesetzt haben (vgl. die erste Mitteilung), sind im Anfange noch kalt, werden aber, wenn der Erhitzungsstrom der Wolframseele steigt, heißer und heißer, so daß, wie wir schon wissen, zuletzt auch auf ihr das Zirkonium sich absetzt. Diese Zwischenstücke durchlaufen also ein Temperaturgebiet, in dem das Eisen sich aus dem Jodid abscheidet. In der Tat fanden wir in diesen Zwischenstücken später auch Eisen, und wie es aus der beigefügten Fig. 8²⁾ hervorgeht, findet sich das Eisen zwischen dem Wolfram und dem Zirkonium (Fig. 8 stellt einen Querschnitt eines dergleichen Zwischenstückes vor). Es sei noch hinzugefügt, daß auch die Konstanz des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes schon darauf hindeutet, daß Eisen in den eigentlichen Stäben nicht vorkommt.



Fig. 8.

3. Aluminium.

Anders steht es mit dem Aluminium. Während bei den Anwachs-temperaturen des Zirkoniums sicher kein Aluminiummetall sich abscheiden kann, gibt Aluminium mit Zirkonium einige sehr stabile Verbindungen³⁾, welche bei diesen Temperaturen in den anwachsenden Stäben sich abscheiden können, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht. Die Eigenschaften der Stäbe werden dadurch merklich beeinflußt.

¹⁾ Zu dem Zwecke haben wir das Zirkonium im Chlorstrom erhitzt; wenn die Reaktion mit Chlor einsetzt, braucht nicht weiter erhitzt zu werden, das Zirkonium brennt durch, während das vollkommen weiße Zirkoniumtetrachlorid absublimiert. Zuletzt bildet sich etwas Wolframchlorid, da die Wolframseele angegriffen wird. Ist Eisen anwesend, so ist es leicht als Eisenchlorid aufzufinden.

²⁾ Die Schliffe verdanken wir wieder der Freundlichkeit von Dr. W. F. BRANDSMA. Erst nach dem Ätzen mit Salzsäure-Pikrinsäure erschien der Eisenrand.

³⁾ Das früher wohl beschriebene „Kristallisierte Zirkonium“ besteht aus Aluminium-Zirkoniumverbindungen, WEDEKIND, Z. Elektrochem. **10** (1904), 331.

a) 15 g Zirkonium und 1 g Aluminium wurden zusammen mit 3 g Jodium in ein Präpariergefäß gebracht. Auf einer Wolframseele von $40\ \mu$ konnte ein sehr gutes Metallstäbchen erhalten werden (Stromstärke zuletzt 100 Amp.). Das spezifische Gewicht war niedriger als dasjenige von Zirkonium, es betrug 6,47, während der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes viel niedriger war, $\alpha = 0,231 \cdot 10^{-2}$.

b) 10 g Zirkonium und 10 g Aluminium wurden mit 3 g Jodium in ein Präpariergefäß hineingebracht. Schon beim Heipumpen des Gefäßes auf 600°C vereinigten sich das Aluminium und das Rohzirkonium unter Feuererscheinung. Nach dem Anwachsen wurde ein



Fig. 9.

Stäbchen erhalten von normalem Zirkoniumaussehen (vgl. Fig. 9). Das Material war viel härter als Zirkonium, war aber gut duktil. Das spezifische Gewicht betrug 6,30, während $\alpha = 0,260 \cdot 10^{-2}$ war. Bei einer chemischen Analyse zeigte sich, daß auf 2,7 Atome Zirkonium 1 Atom Aluminium anwesend war.

c) 10 g ZrO_2 und 10 g Al_2O_3 wurden zusammen reduziert mit 21,3 g Ca und 10,5 g Na. Von dem erhaltenen Produkt löste sich beim Auswaschen mit Salzsäure sehr viel (auch wurde später viel Zirkonium in der erhaltenen Lösung gefunden). Mit Jodium entstand ein weißes Jodid, aus dem kein Stab anwuchs.

d) 15 g eines Gemisches von 97,5% ZrO_2 und 2,5% Al_2O_3 wurden mit 16 g Ca und 8 g Na reduziert. Aus den 9,8 g erhaltenen Rohmetall entstand ein sehr duktiles Stäbchen, das zu Draht gehämmert werden konnte. $\alpha = 0,322 \cdot 10^{-2}$, also auch viel niedriger als beim Zirkonium.

4. Zinn.

Auch weitere Metalle können in ähnlicher Weise störend wirken. So haben wir z. B. in Gegenwart von Zinn ebenfalls Stäbchen erhalten mit viel zu niedrigem Temperaturkoeffizienten ($\alpha = 266 \cdot 10^{-2}$).

D. Einfluß von Gasen.

Die elektrischen Eigenschaften der Stäbe können aber auch sehr stark durch Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff beeinflußt werden.

welche Gase vom heißen Zirkonium zu Oxyd, Nitrid und Hydrid gebunden werden. Wenn man z. B. ein Zirkoniumstäbchen durch hohes Erhitzen in der Luft oxydiert und weiter im Vakuum glüht, so dringt das oberflächlich gebildete weiße Zirkoniumoxyd in den Stab hinein, wobei der Metallglanz zurückkehrt (Verdampfung des Oxyds hat nicht stattgefunden).

Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes ist aber stark erniedrigt (so z. B. bei einem gewissen Versuch zu $\alpha = 0,285 \cdot 10^{-2}$), der Schmelzpunkt ist erhöht, und wenn viel Oxyd eingedrungen ist, ist das Metall spröde geworden.

Wir müssen deshalb auch gut achtgeben auf die adsorbierten Mengen Luft und Wasser, welche das Rohzirkonium enthalten kann. Deshalb wurde bei späteren Versuchen die Anordnung noch etwas anders gemacht, als in der ersten Mitteilung dieser Serie beschrieben wurde. Das Rohzirkonium wird in *A* (vgl. Fig. 10) eingefüllt, das Jodium gesondert in *B*. Während nun durch *C* gepumpt wird, wird das Zirkoniummetall in *A* auf 550°C erwärmt, um die Hauptmenge des adsorbierten Gases fortzutreiben. Dabei haben wir einige Male beobachtet, daß Zirkonium vom Wasser angegriffen wurde, wobei sich Wasserstoff entwickelte (später wurde durch Anwachsen auf der Wolframseele ein ganz normales Produkt erhalten). Nach dem Entgasen des Zirkoniums wird bei *C* abgeschmolzen und der ganze fertige Apparat in einem elektrischen Ofen erhitzt; das Jodium verdampft und bindet sich mit dem Zirkonium (auch wird das meiste, noch nicht vertriebene Gas jetzt durch das Zirkonium gebunden), das Zirkoniumjodid verflüchtigt sich, und man kann jetzt die Wolframseele erhitzen.

Weiter haben wir öfters noch 2 Wolframdrähte ausgespannt. Zuerst wird die eine Seele, welche zwischen den Elektroden *D* und *E* ausgespannt ist, erhitzt, Während des Anwachsens des Zirkoniums werden event. anwesende Gasreste noch gebunden (so entsteht oft noch ein wenig Zirkoniumnitrid); wird dann nach einiger Zeit der erste Draht ausgeschaltet und der zweite, welcher zwischen *E* und *F* ausgespannt ist, erhitzt, so scheidet sich jetzt ganz reines Zirkonium ab.

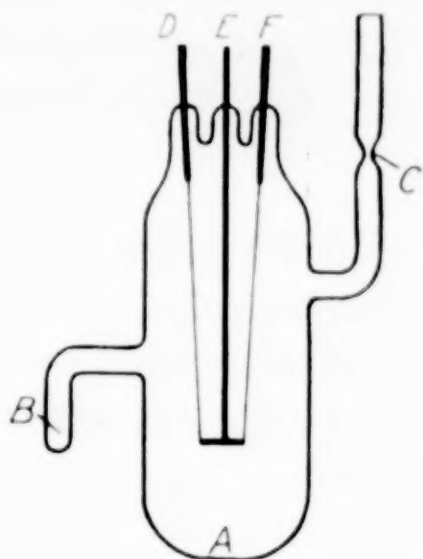


Fig. 10.

E. Einkristalle.

Wenn als zweite Wolframseele ein Wolframeinkristalldraht genommen wurde, und wenn die Temperatur der Seele ziemlich niedrig gewählt wurde, so daß das Anwachsen langsam erfolgte, gelang es merkwürdigerweise, ziemlich lange Zirkoniumeinkristalle zu erhalten



Fig. 11.

(vgl. Fig. 11). Während bei dieser Drahttemperatur Zirkonium auf polykristallinen Wolframseelen schon in sehr kleinen Kristallen, also zu Drähten mit rohem Aussehen

anwächst, haben die Wolframeinkristalle doch scheinbar die Eigenschaft, Zirkonium Einkristallnatur aufzuzwingen. Dabei muß wohl das Einkristallanwachsen auf dem zweiten Draht vorgenommen werden, da natürlich kleine Verunreinigungen direkt die Einkristallnatur vernichten können.

F. Hafniumfreies Zirkonium.

Die bei den obenerwähnten Versuchen hergestellten Zirkoniumstäbe enthielten alle noch ein wenig Hafnium. Die gemessenen Werte des spezifischen Gewichtes hatten wir darauf schon korrigiert. Doch haben wir auch noch einige Versuche mit einem Zirkoniumpräparat gemacht, das durch Destillation als $2\text{ZrCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ ¹⁾ weitgehend von Hafnium befreit worden war. Das spezifische Gewicht war 6,52, der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes $\alpha = 440 \cdot 10^{-2}$, so daß wir diese Zahlen wohl als die richtigen Werte für Zirkonium betrachten können.

G. Zirkoniumdichlorid und -dibromid.

In der ersten Mitteilung wurden noch einige Versuche beschrieben, welche zeigten, daß nur das Jodid und nicht Bromid und Chlorid durch thermische Dissoziation in Metall und Halogen zerlegt werden kann. Gelegentlich der Untersuchung des Verhaltens von Aluminium versuchten wir noch, ob es möglich sei, aus Aluminiumchlorid und Zirkoniumchlorid direkt die Zirkonium-Aluminiumlegierung herzustellen. Dazu beschickten wir ein Präpariergefäß mit AlCl_3 , ZrCl_4 und einem Überschuß rohem Zirkoniummetall, das letztere, um Chlor zu binden. Der Versuch hatte aber einen negativen Erfolg, es fand kein Anwachsen statt.

¹⁾ Vgl. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. **141** (1924), 289.

Andererseits haben wir gefunden, daß, wenn man einen fertigen Zirkoniumstab in dem Dampf von Zirkoniumtetrachlorid oder Zirkoniumtetrabromid erhitzt, der Stab rasch angegriffen wird. Bei geeigneter Temperatur (ungefähr derselben, bei der Zirkonium aus Tetrajodid anwächst) sublimieren dabei schwarze, glänzende Verbindungen nach der Ballonwand. Diese Verbindungen zeigen im großen und ganzen dieselben Eigenschaften, die O. RUFF und R. WALLSTEIN¹⁾ für das Zirkoniumdichlorid, ZrCl_2 , angeben. Nur sind die Verbindungen hier reiner, weil sie kein Aluminium enthalten, wie es bei RUFF und WALLSTEIN der Fall war. Eine Analyse des Bromids gab 0,41 Milligrammatome Zirkonium auf 0,85 Milligrammatome Brom; die Formel ist also wirklich ZrBr_2 . Mit Wasser entstanden dieselben braunen kolloidalen Lösungen, welche nach längerer Zeit durch Oxydation und Hydrolyse entfärbten, wie RUFF und WALLSTEIN für das Chlorid beschreiben. Wasserstoff wurde erst langsam entwickelt, war aber sehr deutlich nachweisbar.

¹⁾ O. RUFF und R. WALLSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 96.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 10. Oktober 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Januar 1930.

Die Reindarstellung der Hafniumsalze.

Von J. H. DE BOER und J. BROOS.

Wie schon früher mitgeteilt wurde, bietet die fraktionierte Trennung von Zirkonium- und Hafniumsalzen nach der Schwefelsäuremethode¹⁾ Schwierigkeiten, wenn sie in großem Maßstabe durchgeführt werden soll. Bei der Aufarbeitung einer relativ großen Erzmengende ist es denn auch viel besser, die ersten Fraktionierungen nach der ebenfalls früher beschriebenen Flußsäure-Boraxmethode²⁾ auszuführen.

Wie schon dort beschrieben wurde, haben wir immer die Fraktionierung bis zu ungefähr 60% nach der Flußsäure-Boraxmethode ausgeführt; die weitere Trennung wurde aber nach der Schwefelsäuremethode gemacht. Erstens kann man dann wieder in Steinzeug, Porzellan oder Glas arbeiten, wodurch alles viel reiner gehalten wird, zweitens hat man viel weniger eine störende Hydrolyse zu befürchten; ein dritter, sehr wichtiger Grund ist weiter, daß die erhaltenen Phosphate keine anderen Metalle adsorbieren können.

Bei der Herstellung von reinem duktilem Hafniummetall, wie in nachfolgender Abhandlung beschrieben werden soll, muß man doch peinlichst alle Elemente ausschließen, welche, wie Hafnium, auch flüchtige, bei höherer Temperatur dissoziierbare Jodide liefern können. Also muß auch alle vorhandene Borsäure vermieden werden, da sonst bei der Reduktion Borium oder Metallboride entstehen könnten und die Möglichkeit nicht auszuschließen wäre, daß bei der nachfolgenden Herstellung eines Hafniumstabes auch Borium mitgeht.

Ein Gemisch von Hafnium- (ungefähr 60%) und Zirkoniumphosphat (ungefähr 40%), das nach der Flußsäure-Boraxmethode hergestellt war, wird in Flußsäure gelöst. Nach event. Filtration wird die Lösung mit Natronlauge gefällt. Kalilauge darf man in diesem Falle nicht anwenden, da sonst das schwer lösliche Kaliumsalz der Borfluorwasserstoffsäure (welche Säure sich aus der an den Phosphaten adsorbierten Borsäuremenge gebildet hat) mit den Hafnium-

¹⁾ J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 16.

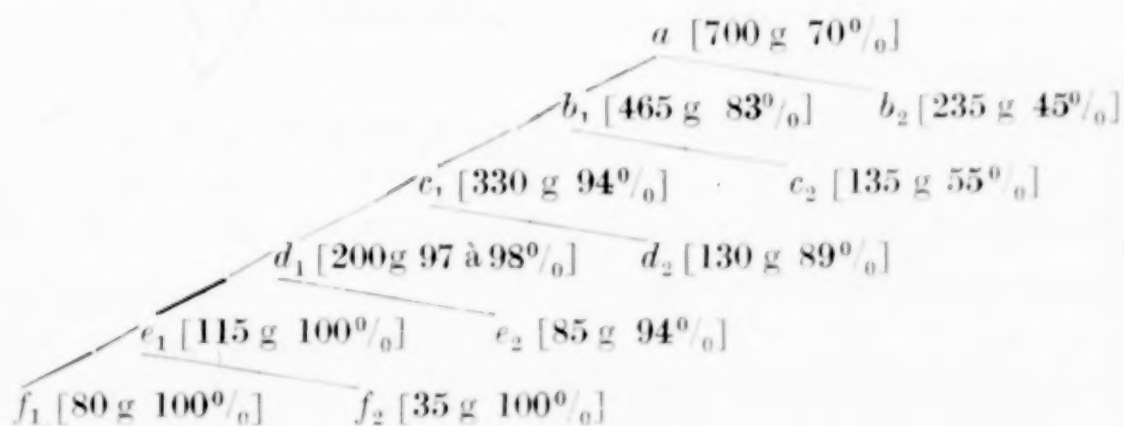
²⁾ J. H. DE BOER u. P. KOETS, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 21.

und Zirkoniumhydroxyden niederschlägt. Nachdem die Hydroxyde nun mit viel Wasser fluor-, phosphorsäure- und borsäurefrei gewaschen sind, werden sie in viel Salzsäure gelöst und wird die klare Lösung mit Phosphorsäure wieder niedergeschlagen. Wir erhalten dabei also wieder die Metalle Hafnium und Zirkonium in Form von Phosphaten, aber die meisten adsorbierten Verunreinigungen sind jetzt beseitigt. Mit der so erhaltenen Phosphatmenge wird die fraktionierte Trennung von Hafnium und Zirkonium fortgesetzt, jetzt nach der Schwefelsäuremethode.

Die eine Hälfte des Phosphats wird dazu in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die andere Hälfte wird in Hydroxyd verwandelt und auch in Schwefelsäure gelöst. Damit sich keine Hafnium-(Zirkonium)-sulfate aus dieser letzten Lösung ausscheiden, muß in diesem letzten Falle die Lösung mit etwas Wasser (1 Liter Wasser auf 4—5 Liter Schwefelsäure) verdünnt werden. An der Lösung der Phosphathälfte muß dann aber wieder etwas überschüssige konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt werden, da sonst bei der Vermischung der beiden Hälften schon eine verfrühte Ausscheidung des Phosphats erfolgt. Die Fraktionierung verläuft besser, wenn nach der Vermischung die Lösung noch klar ist. Dann wird, wie früher beschrieben wurde, langsam mit Wasser und Salzsäure verdünnt. Die Salzsäure dient dazu, um das gute Absetzen des Phosphats zu befördern und um später die Wiederauflösung zu erleichtern.

Wir haben die Fraktionierung immer so weit fortgesetzt, bis auch die zweite Fraktion nach der Röntgenanalyse einen Gehalt von 100% Hf aufwies. Dies ist unbedingt notwendig, da die Gehaltsbestimmungen mittels der Vakuumröntgenspektrographen nur ziemlich ungenaue Werte liefern.

Als Beispiel geben wir nun hier folgendes Schema, das einer der von uns ausgeführten Fraktionierungen entspricht. Die angeführten Zahlen bedeuten die Trockengewichte der Phosphate und die wirklichen Hafniumgehalte.



Man kann nun annehmen, daß die Fraktion f_1 wirklich reines Hafniumsalz ist, was später bei der Herstellung der Hafniumstäbe immer bestätigt wurde.

Das Hafniumphosphat wird in bekannter Weise mittels Flußsäure und Kalilauge in Hydroxyd umgewandelt, darauf in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak präzipitiert, um eine Adsorption von Kalilauge an dem Hydroxyd zu verhindern. Jetzt ist aber das Hydroxyd noch mit Siliciumhydroxyd verunreinigt, das von einem Gehalt an Kieselfluorwasserstoffsäure der Flußsäure stammt. Diese Kieselsäure muß natürlich unbedingt beseitigt werden. Dazu wird das Hydroxyd in viel Salzsäure gelöst und die Lösung trockengedampft. In vielen Fällen war die Kieselsäuremenge so groß, daß hierbei Gelatinierung eintrat. Nachdem die Masse staubtrocken ist, wird mit Salzsäure behandelt, von der ungelösten Kieselsäuremenge abfiltriert, abermals eingedampft usw., alles wie es in der analytischen Chemie gebräuchlich ist, um Kieselsäure zu beseitigen. Zuletzt wird dann die salzsäurehaltige Lösung bis an den Punkt eingedampft, wo an der Oberfläche Kristallisation eintritt; diese ausgeschiedenen Kristalle werden in wenig Wasser gelöst, worauf nach Abkühlung das Hafniumoxychlorid, $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in schönen, langen Nadeln auskristallisiert. Das Salz wird abgesogen und mit Salzsäure-Alkoholgemisch gewaschen, wobei es ganz weiß und eisenfrei erhalten wird.

Ist bei der Eindampfung zur Kristallisation die Salzsäurekonzentration zu hoch, so entstehen die Kristalle schwierig und sehen ganz anders aus; wahrscheinlich hat sich dann eine komplexe Hafniumchlorosäure gebildet. Es ist ja bekannt, daß die Löslichkeit des Oxychlorids bei hoher Salzsäurekonzentration wieder zunimmt; weiter sind auch von SCHMID¹⁾ derartige Produkte bei Zirkonium beschrieben worden. Wenn man zu der konzentrierten Lösung dieser Chlorosäure Wasser hinzufügt, kristallisiert direkt das Oxychlorid aus.

Das reine Hafniumoxychlorid wird an der Luft geglüht, wobei es in ganz weißes Hafniumoxyd verwandelt wird, welches wir zu den Reduktionsversuchen (vgl. die nachfolgende Abhandlung) verwendet haben.

¹⁾ P. SCHMID, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 369.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 27. September 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1930.

Über die Darstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide.

III. Hafnium¹⁾.

Von J. H. DE BOER und J. D. FAST.

Mit 5 Figuren im Text.

A. Hochprozentige Hafniumfraktionen.

1. Wahl der Reduktionsmethode.

Bei der fraktionierten Trennung von Hafnium und Zirkonium erhielten wir die weitgehend von Zirkonium befreiten Hafniumfraktionen als Phosphate. Diese Phosphate wurden in der in vorstehender Abhandlung²⁾ beschriebenen Weise über Oxychloride in Oxyde umgesetzt.

Zur Herstellung des Hafniumrohmetalles kann man nun entweder die Oxyde in Tetrachloride verwandeln und diese mit Natrium reduzieren, oder man kann die Oxyde direkt mit Calcium und Natrium bzw. Magnesium und Natrium reduzieren. Die Versuche mit Zirkonium haben uns gezeigt, daß dabei in allen Fällen ein Rohmetall erhalten wird, das sich sehr gut mittels der Jodide auf reines duktiles Metall verarbeiten läßt.

Aus verschiedenen Gründen bevorzugten wir bei Hafnium die direkte Reduktion der Oxyde. Die Chlorierung der Oxyde mittels Chlor und Tetrachlorkohlenstoff geht doch ziemlich schwer vor sich. Überdies hat es sich dabei herausgestellt, daß, wenn kein reines Hafniumoxyd vorliegt, sondern eine hochprozentige, also noch Zirkonium enthaltende Fraktion, eine sehr beträchtliche Fraktionierung eintritt. Das so erhaltene Tetrachlorid enthält viel mehr Zirkonium, als das ursprüngliche Oxyd.

¹⁾ Mitteilung II, Z. anorg. u. allg. Chem. **187**, (1930), 177; Mitteilung I, Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 1.

²⁾ J. H. DE BOER und J. BROOS, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 190.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 187.

2. Fraktionierung bei der Chlorierung des Oxyds.

Als wir zum ersten Male eine hochprozentige Fraktion in dieser Weise behandelten, kannten wir diese Schwierigkeit noch nicht. Das duktile Stäbchen, das damals mittels des Tetrajodids aus dem erhaltenen Rohmetall hergestellt wurde, hatte ein zirkonähnliches Aussehen (vgl. Fig. 1) und eine Dichte 12,1, was auch früher be-



Fig. 1. Hochprozentiges Hafnium. lin. 2mal.

schrieben wurde¹⁾. Später hat sich aber die Dichte des reinen Hafniums zu 13,31 ergeben, woraus man berechnen kann, daß das früher beschriebene Stäbchen 83 Atomprocente Hafnium und 17 Atomprocente Zirkonium enthielt. Die ursprüngliche Oxydfraktion hat aber sicher einen höheren Hafniumgehalt gehabt.

Daß wirklich die Fraktionierung bei der Chlorierung stattfindet, zeigte sich, als wir eine gewisse hochprozentige Hafniumfraktion teilweise über Tetrachlorid, teilweise durch direkte Reduktion des Oxyds zu Rohmetall reduzierten. Die duktilen Metallstäbe, welche aus dem direkt reduzierten Oxyd hergestellt wurden, hatten eine Dichte 12,62 (90 Atomprocente Hafnium), die, welche aus dem Rohmetall, das über Chlorid hergestellt war, stammten, hatten aber eine Dichte 11,75 (77,5 Atomprocente Hafnium).

Da sowohl die Reduktion von Oxyd mit Calcium und Natrium, als auch die Reduktion des Tetrachlorids mit Natrium nahezu quantitativ verlaufen, muß die Fraktionierung bei der Chlorierung stattgefunden haben.

Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß auch im Präpariergefäß bei der Bildung des Tetrajodids aus dem Rohmetall eine Fraktionierung stattfindet. Bei der Annahme einer solchen Fraktionierung würden einige Erscheinungen, welche wir öfters beobachtet haben, eine Erklärung finden. So ist bei der erstmaligen Präparierung aus dem Jodid die Dichte bei einer gewissen Fraktion nicht konstant, sondern hat diese Größe meistens einen um so höheren Wert, je nachdem das Verhältnis zwischen dem Gewicht des aus dem Jodid gewonnenen Metalles und dem Gewicht des angewandten Rohmetalles einen kleineren Wert hat. Wahrscheinlich ist aber dieses Verhalten

¹⁾ J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. **150** (1926), 216.

nicht einer Fraktionierung zuzuschreiben und es liegt vielmehr daran, daß bei der erstmaligen Präparierung das erhaltene Metall noch nicht durchaus kompakt ist, und zwar um so weniger, als das angewandte Rohmetall mehr erschöpft wird.

3. Unterschiede mit Zirkonium.

Bei der Herstellung von Zirkonium durch thermische Zersetzung von Tetrajodid, das aus Rohmetall erhalten wurde, welches durch Reduktion von Zirkonoxyd mittels Calcium und Natrium oder Magnesium und Natrium hergestellt war, haben wir immer schon bei der ersten Präparierung hochglänzende, duktile Stäbe erhalten, welche auch schon die guten elektrischen Eigenschaften zeigten. Die Herstellung des Hafniums aber hat sich als viel schwieriger erwiesen. Fast niemals waren die ersten Stäbe duktil, das Aussehen war weniger schön als bei Zirkonium; wenn auch die Stäbe öfters wohl eine glatte Oberfläche zeigten, einen so hohen Metallglanz als Zirkonium haben sie nie gezeigt. Wie schon oben erwähnt wurde, waren die Werte der Dichte schwankend, ebenfalls schwankten die Werte des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes. Die Resultate waren um so schlechter, je nachdem das angewandte Rohmetall mehr erschöpft wurde.

Das Rohmetall, das durch Reduktion von Hafniumtetrachlorid hergestellt wurde, lieferte bei der ersten Präparierung ebenfalls keine einwandfreien Resultate.

Auch mit der Anordnung, welche in der II. Mitteilung beschrieben wurde, und wobei ein zweiter dünner Wolframdraht als Kerndraht gebraucht werden konnte, wodurch das Metall, das sich auf der ersten Wolframseele abgesetzt hat, als Ausgangsmaterial für eine zweite Präparierung dient, waren die Resultate noch nicht einwandfrei.

Wir haben deshalb diese Stäbe aufs neue in eine Präparierlampe hineingebracht, so daß sie anstatt Rohmetall das Ausgangsmaterial zur Bildung des Tetrajodids bilden. Dabei fanden wir einen großen Unterschied mit Zirkonium. Bei der zweiten Präparierung in derselben Lampe wird der erstgebildete Zirkoniumstab rasch und gut vom Jodium angegriffen; gibt man aber einen Zirkoniumstab, welcher an der Luft gewesen ist, aufs neue in eine Lampe, so ist die Einwirkung des Jodiums nur sehr langsam, so daß kaum ein Anwachsen der Seele stattfindet. Bei Hafnium haben wir diese Schwierigkeit nicht, die Stäbe werden hier immer gut angegriffen,

so daß das Anwachsen mit guter Geschwindigkeit stattfindet. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Zirkoniumstäbe an der Luft eine dünne Oxydschicht erhalten, welche sie vor der Jodiumeinwirkung weitgehend schützen. Hafnium wird anscheinend viel weniger durch die Oxydhaut geschützt.

Wenn bei einer solchen Präparierung die als Ausgangsmaterial angewandten Hafniumstäbe völlig erschöpft sind, findet man winzige Mengen Oxyd an den Stellen, wo das Metall gelegen hat. Diese unwägbaren Oxydmengen lassen noch sehr deutlich die Form der ursprünglichen Stäbe erkennen. Bei der geringsten Berührung zerfallen sie in Pulver. Weiter unten werden wir auf diese Oxydhäute noch zurückkommen.

4. Resultate der wiederholten Präparierung.

Bei der wiederholten Präparierung des Hafniums nun, wobei also jedesmal die erhaltenen Stäbe wieder als Ausgangsmaterial für neue Stäbe dienen, verbessern sich die Eigenschaften des Metalles merklich. Die Stäbe werden duktiler, so daß hier dieselbe Duktilität wie bei Zirkonium erreicht wird; die Dichte nimmt zu, bis zu einem gewissen Punkt und bleibt dann konstant, auch wenn kein 100%iges Hafnium vorliegt, was also sagen will, daß hierbei keine Fraktionierung auftritt. Das Aussehen der Stäbe wird verbessert, aber doch wurde niemals der hohe Glanz, wie ihn Zirkonium zeigt, erhalten, wenigstens wenn ursprünglich von einer direkten Oxydreduktion ausgegangen wurde. Merkwürdigerweise hatte das viel früher erhaltene hochprozentige Stäbchen, das in Fig. 1 abgebildet ist, wohl diesen hohen Glanz. Wie oben erwähnt wurde, waren wir dabei von einer Tetrachloridreduktion ausgegangen; auch dieses Stäbchen wurde nach einigen wiederholten Präparierungen in duktiler Form erhalten.

5. Beispiel.

Um das oben beschriebene Verhalten besser zu beleuchten, werden wir nun die Versuche mit einer gewissen hochprozentigen Fraktion näher beschreiben. Von dieser Fraktion lagen 112 g Oxyd vor; es wurde in 4 Portionen reduziert und zwar:

a)	25 g	mit	8 g	Mg	(subl.)	und	8 g	Na	(subl.):	Ausbeute	20 g
b)	32 g	..	10 g	Mg	(DE HAËN)	..	10 g	26 g
c)	20 g	..	14 g	Ca	(subl.)	..	7 g	15 g
d)	35 g	..	24 g	Ca	(subl.)	..	12 g	25 g

Die Reduktionen geschahen in derselben Weise wie in Mitteilung II für Zirkonium beschrieben; auch die Weiterbehandlung des

erhaltenen Rohmetalles geschah wie dort beschrieben wurde. Die Ausbeuten an Rohmetall sind, wie man aus den angeführten Zahlen ersehen kann, recht gut.

Die Resultate der Präparierversuche werden wir in Tabellenform geben. Die Präpariergefäße enthielten alle 2 Wolframdrähte von 40 μ Stärke (vgl. oben und Mitteilung II). Die erhaltenen Stäbe sind also die Stäbe, welche auf dem zweiten Draht niedergeschlagen sind. Von beiden Drähten wird Präparierzeit, Endstrom und Temperatur angegeben.

In Mitteilung I wurde als Einstelltemperatur für Zirkonium 1800° K genannt; dies war die schwarze Temperatur, auf welche der Draht erhitzt wurde, bevor das Gefäß erhitzt wurde. Bei späteren Versuchen haben wir stets erst das Gefäß erhitzt und dann erst die Wolframseele (vgl. auch Mitteilung II); die scheinbare Temperatur, welche man dann im optischen Pyrometer für die Wolframseele mißt, ist viel niedriger; sie beträgt bei Zirkonium ungefähr 1400° K. Hafnium kann aber bei höheren Temperaturen präpariert werden, wie man aus den angeführten Zahlen ersehen kann.

Zur besseren Übersicht haben wir die erhaltenen Stäbe in der Tabelle numeriert, weiter sind das Gewicht, die Dichte und der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes angegeben. Diese letzte Größe ist wieder definiert durch:

$$\alpha = \frac{\varrho_{100} - \varrho_0}{100 \varrho_0}.$$

Einige weitere Eigenschaften, als Aussehen, Duktilität, sind dann noch hinzugefügt.

Betrachtet man nachstehende Tabelle (S. 198—199), so sieht man:

1. Die Calciumreduktionen haben etwas bessere Resultate gegeben als die Magnesiumreduktionen (B_1 gegenüber A_1 und A_2).
2. Die Anwachsgeschwindigkeit ist um so höher, je höher die Drahttemperatur ist (vgl. u. a. die zweiten Drähte bei A_1 , A_4 und A_7).
3. Die zweiten Drähte wachsen schneller an als die ersten.
4. Die Dichte wächst zuerst, um dann ziemlich konstant zu werden, wenn mit demselben Material weiter gearbeitet wird.
5. Aussehen und mechanische Eigenschaften werden besser bei wiederholter Präparierung (abgesehen von Unregelmäßigkeiten, welche beim sehr empfindlichen Hafnium immer eintreten können [Stab 6]).
6. Wird das Rohmetall weniger erschöpft, so sind die Eigenschaften der erhaltenen Stäbe besser (vgl. C_1 und C_2 mit B_1).

Tabelle 1.

Nummer des Ver- suchs	Ausgangs- material	Erster Draht			Zweiter Draht		
		Zeit (Std n)	End- strom (Amp.)	Temp. scheinb. (° K)	Zeit (Std n)	End- strom (Amp.)	Temp. scheinb. (° K)
A 1	Rohmetall <i>a</i>	72	100	1450	48	100	1450
A 2	Rohmetall <i>b</i>	24	80	1600	20	115	1500
A 3	Stäbe 1 + 2	8	40	? ¹⁾	144	160	? ¹⁾
A 4	Stab 3	—	2)	—	30	120	1600
A 5	Stab 4	72	90	1600	8	125	1700
A 6	Stab 5	2	30	1570	48	85	1600
A 7	Stab 6	1½	30	1600	40	80	1600
A 8	Stab 7	18	60	1600	—	3)	—
B 1	Rohmetall <i>c</i>	1½	45	1700	20	110	1600
B 2	Stab 9	20	75	1600	10	80	1650
C 1	12 g von Rohmetall <i>d</i>		4)		35	33	1450
C 2	13 g von Rohmetall <i>d</i>				28	34	1480

7. Ein merkwürdiges Verhalten zeigt der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes. Bei der erstmaligen Präparierung aus Rohmetall hat er oft einen hohen Wert (> 400). Bei der zweiten Präparierung aber ist er stark erniedrigt, um dann weiter — abgesehen von Unregelmäßigkeiten (vgl. wieder Stab 6) bei den folgenden Präparierungen langsam zu steigen, ohne daß der ursprüngliche hohe Wert erreicht wird.

Das Verhalten bei dieser Versuchsreihe ist nicht zufällig so gewesen, wir haben diese Eigentümlichkeit immer wieder beobachtet. So waren bei einer anderen hochprozentigen Fraktion die aufeinanderfolgenden Dichten und Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes:

	Dichten	$\alpha \cdot 10^5$
Bei der ersten Präparierung	12,86	413
Bei der zweiten Präparierung	12,81	376
Bei der dritten Präparierung	13,02	376
Bei der vierten Präparierung	13,03	390

¹⁾ Wegen Abschwärzen der Ballonwand war die Temperatur nicht zu messen.

²⁾ Draht brannte ziemlich schnell durch.

³⁾ Zweiter Draht wurde nicht benutzt.

⁴⁾ Als erster Draht wurde eine Wolframseele von 500 μ verwendet, welche wir anwachsen ließen von 12—15 Amp. Dieser Draht diente also nur, um die Restgase festzulegen.

Tabelle 1.

Erhaltene Stäbe				
Nummer	Gewicht (g)	Dichte	$\alpha \cdot 10^3$	Weitere Eigenschaften
1	12,0	12,41	362	Roh, nicht duktil.
2	15,7	12,68	405	Weniger roh als 1; nicht duktil.
3	24,5	12,87	340	Glatt, nicht duktil.
4	15,5	12,90	354	Glatt; duktil.
5	13,3	12,90	394	Glatt; duktil, mehr als 4.
6	9,6	12,88	353	Glatt; duktil, weniger als 5.
7	8,2	12,89	340	Glatt; duktil.
8	5,4	12,93	370	Glatt; sehr duktil.
9	12,2	12,77	401	Glatt; nicht duktil.
10	8,8	12,89	370	Glatt; duktil.
11	3,0	12,95	372	Roh; wenig duktil.
12	3,0	12,90	402	Roh; wenig duktil.

6. Rohmetall aus einer Tetrachloridreduktion.

Im Gegensatz zu den Erfahrungen mit Zirkonium können wir hier keine einwandfreien Resultate mit diesen hochprozentigen Hafniumfraktionen erhalten. Da das Aussehen vereinzelter früher präparierter Stäbchen, welche noch aus Rohmetall stammten, das nach einer Tetrachloridreduktion erhalten war, besser war (hoher Glanz, wie bei Zirkonium), haben wir auch jetzt einige Versuche mit Tetrachlorid angestellt. Das Tetrachlorid wurde aber jetzt durch direkte Chlorierung des Metalles hergestellt. Dadurch wurde es in viel schöner kristallisierten Stücken erhalten als bei der Chlorierung des Oxyds, was bei der späteren Reduktion mit Natrium Vorteile bietet.

Es wurden 33 g hochprozentige Hafniumstäbe, deren Dichten zwischen 12,9 und 13,1 schwankten, mittels Chlor in Tetrachlorid umgesetzt. Die nähere Beschreibung des Chlorierens folgt weiter unten beim reinen Hafnium. Das erhaltene Chlorid wurde dreimal im Wasserstoffstrom umsublimiert, worauf wir 40 g Tetrachlorid in Form sehr kompakter, rein weißer, kristallinischer Stücke erhielten. In der bei Zirkonium beschriebenen Weise wurde dies mit 18 g Natrium reduziert. Nach der Behandlung des Reduktionsproduktes, ebenfalls in der Weise, wie beim Zirkonium beschrieben wurde, erhielten wir 20,5 g Rohmetall in Form zusammengesinterter Stücke.

Aus diesem Rohmetall wurden nun mittels des Jodids 2 Stäbe präpariert. Der eine war direkt duktil und hatte einen hohen Metall-

glanz, wie beim Zirkonium. Die Dichte war 13,14, der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes $387 \cdot 10^{-5}$. Aus der Dichte berechnet sich die Zusammensetzung des Metalles zu $97\frac{1}{2}$ Atomprozent Hafnium und $2\frac{1}{2}$ Atomprozent Zirkonium.

Die Resultate mit diesem Rohmetall sind also viel besser als mit dem Metall, das aus einer direkten Oxydreduktion stammt.

B. Reines Hafnium.

1. Oxydreduktion.

Nach den Erfahrungen mit den hochprozentigen Hafniumfraktionen haben wir das reine Hafnium in derselben Weise hergestellt.

Von einer Fraktionierungsreihe wurde, nachdem auch die zweiten Fraktionen einen Gehalt von 100% aufwiesen (vgl. die vorangehende Mitteilung mit Herrn J. Broos) die höchste Fraktion genommen. Später hat sich diese Fraktion als wirklich 100%iges Hafnium erwiesen.

Es lagen 70 g Oxyd vor. Diese wurden in einigen Portionen mit Calcium und Natrium reduziert.

2. Die erste Präparierung.

Das erhaltene Rohmetall wog nach der Reinigung 53 g. Es wurde in einigen Portionen von ungefähr 10 g geteilt und in fünf Präpariergefäße mittels des Jodids in Stäbe übergeführt. So erhielten wir zusammen 35,5 g Hafniumstäbe. Die meisten waren nicht duktil; die Dichten schwanken zwischen 13,02 und 13,10. Aus den Erfahrungen mit den hochprozentigen Hafniumfraktionen wissen wir, daß diese Zahlen zu niedrig sind.

3. Die Chlorierung der Stäbe.

Die Stäbe wurden nun nicht weiter aufs neue präpariert, sondern direkt in Hafniumtetrachlorid übergeführt.

Durch den in Fig. 2 wiedergegebenen Apparat aus Pyrexglas wurde in der Pfeilrichtung ein gut getrockneter Chlorstrom geleitet. In *A* befanden sich die Hafniumstäbe. Nachdem das Chlor $1\frac{1}{2}$ Stunden durchgeleitet war, wurde die Reaktion durch gelindes Erwärmen von *A* eingeleitet; weitere Erhitzung ist nicht nötig, da das Hafnium ziemlich heftig im Chlorstrom brennt.

Das erhaltene Hafniumchlorid setzt sich bei *B* in strahlig kristallinen Stücken ab. Die Wolframseelen der Hafniumstäbe

werden natürlich auch chloriert, so daß das erhaltene Hafniumtetrachlorid durch vorhandenes Wolframhexachlorid und Wolframoxychlorid braungefärbt ist. In *A* hinterblieb nur eine sehr kleine Oxydmenge (vgl. auch oben beim Weiterpräparieren der hochprozentigen Hafniumstäbe).

In einem Stickstoff-Wasserstoffstrom, welcher in entgegengesetzter Richtung durch den Apparat geführt wurde, wurde das Tetrachlorid nach *A* rücksublimiert.

Danach wurde in der Pfeilrichtung sorgfältig gereinigter Wasserstoff durchgeleitet und *A* erhitzt, um das Tetrachlorid wieder zu sublimieren. Als die Temperatur von *A* 200° war, erschienen bei *B* einige wohlgebildete rote Nadeln. Diese erwiesen sich als WOCl_4 und wurden nach *C* sublimiert, bevor die Sublimierung des Hafniumtetrachlorids einsetzte. Bei 400° wurde das Tetrachlorid sublimiert. Die in *A* sich befindenden Wolframverbindungen werden dabei durch den Wasserstoff reduziert, so daß die Wand von *A* nach der Sublimierung einen schwarzen Wolframbeschlag zeigt. Das Rück- und Hinsublimieren des Hafniumtetrachlorids wurde noch zweimal wiederholt. Wir erhielten so ein sehr schön kristallisiertes, schneeweißes Stück Hafniumchlorid von 52 g.

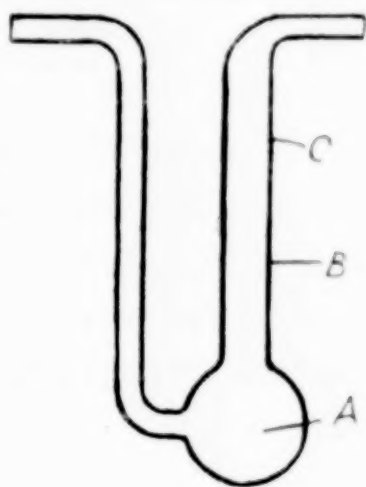


Fig. 2.

4. Die Reduktion des Tetrachlorids.

In der bei Zirkoniumtetrachlorid üblichen Weise wurde dieses mit 19 g sublimiertem Natrium reduziert. 26 g gut zusammengesintertes, schön metallisch aussehendes Rohmetall wurde dabei erhalten.

5. Die zweite Präparierung.

13 g dieses Rohmetalles wurden mit Jodium in ein Präpariergefäß hineingebracht. Die erste Wolframseele wurde nur kurz geblüht, um Restgase zu binden. Die zweite Seele wurde weiter auf ungefähr 1600° K (scheinbare Temperatur) erhitzt. In 26 Stunden nahm die Stromstärke bis 70 Amp. zu. Es wurde ein Hafniumstäbchen erhalten von 8,4 g. Es war duktil, hatte einen hohen Glanz und zeigte deutlich verschiedene Kristallflächen. Die Dichte war 13,25; der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes $417 \cdot 10^{-5}$ (Fig. 3).

Die weiteren 13 g wurden in derselben Weise zu einem hochglänzenden, duktilen Stab präpariert, die Dichte war 13,17, der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes $430 \cdot 10^{-5}$. Bei der wiederholten Präparierung dieses Stabes erhöhte sich die Dichte zu 13,28.



Fig. 3. Reines Hafnium. Natürliche Größe.

Aus den Resten der vorhergehenden Präpariergefäße wurde noch ein schöner Stab hergestellt, mit dem spezifischen Gewicht 13,31, während die wiederholte Präparierung einen sehr duktilen Stab lieferte mit der Dichte 13,30 und einem Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes $439 \cdot 10^{-5}$. Dieser letzte Wert ist also demjenigen des Zirkoniums gleich.

C. Die Dichte des reinen Hafniums.

1. Das Atomvolum.

Vor einigen Jahren hat Dr. A. E. VAN ARKEL die Kristallstruktur des reinen Hafniums neu bestimmt¹⁾. Er machte dabei Debye-Scherreraufnahmen von Hafniumpulver, das durch die direkte Oxyd-reduktion hergestellt war und auch von bearbeiteten duktilen Stäbchen. Die Resultate zeigten einen kleinen Unterschied. Während die sehr schönen Aufnahmen, welche an Pulver gemacht worden waren, auf ein Atomvolum 13,42 hinwiesen, gaben die viel weniger guten Aufnahmen der Drähte einen höheren Wert, nämlich 13,66. Mit dem Atomgewicht des Hafniums 178,6 folgt daraus für die Dichte 13,31 bzw. 13,08. Da nun damals unsere besten Präparate gerade die Dichte 13,08 zeigten, glaubten wir, dies sei der richtige Wert. Dabei wurde also gerade den besten, einwandfrei auszumessenden Aufnahmen ein geringerer Wert beigelegt und es war eine Hypothese nötig, um den kleineren Wert des Volums wahrscheinlich zu machen. Es hat sich aber gezeigt, daß eine weitere Fraktionierung die experimentelle Dichte des Hafniums noch auf 13,30 erhöhte, wie wir soeben gesehen haben. Damit stimmt diese Dichte vollkommen mit dem von Dr. A. E. VAN ARKEL aus den Pulverdiagrammen gefundenen Wert 13,31 überein, so daß diese Werte die des reinen

¹⁾ A. E. VAN ARKEL, Z. phys. Chem. **130** (1927), 100.

Hafniums sind. Sollte doch das ursprünglich angenommene Volumen 13,66 das richtige sein, so müßte das Atomgewicht zu 181,7 angenommen werden, um die Dichte 13,30 zu bekommen. Um diese Sache zur Klarheit zu bringen, hat Dr. A. E. VAN ARKEL neue Aufnahmen gemacht an einem gewalzten und ausgeglühten Hafniumbändchen. Die gefundenen Werte stimmen vollkommen mit den früher aus den Pulveraufnahmen gefundenen überein. Das Atomvolumen des reinen Hafniums ist also 13,42, während Zirkonium einen Wert von 13,97 aufweist. Andererseits ist das vierfach geladene Hafniumion etwas größer als das Zirkoniumion¹⁾.

2. Dichten von Zirkonium-Hafniumlegierungen.

Aus der experimentellen Dichte einer Zirkonium-Hafniumlegierung kann man die Zusammensetzung herleiten, in der Annahme, daß die Volumina der Zirkonium-Hafniummischkristalle additiv sind.

Ist ρ die gefundene Dichte, so ist das Atomverhältnis $\frac{n_{\text{Hf}}}{n_{\text{Zr}}}$ gegeben durch

$$\frac{n_{\text{Hf}}}{n_{\text{Zr}}} = \frac{V_{\text{Zr}}}{V_{\text{Hf}}} \cdot \frac{\rho - \rho_{\text{Zr}}}{\rho_{\text{Hf}} - \rho} = \frac{13,97}{13,42} \cdot \frac{\rho - 6,52}{13,31 - \rho}$$

3. Präparierung einiger Legierungen.

Wir haben noch einige Hafnium-Zirkoniumlegierungen hergestellt, bei denen das Atomverhältnis Hafnium zu Zirkonium ungefähr eins beträgt. Es hat sich herausgestellt, daß diese Legierungen bei der Präparierung nicht die Schwierigkeiten wie die reinen und hochprozentigen Hafniumfraktionen zeigen. Das Rohmetall aus der direkten Oxydreduktion ließ sich bei einmaliger Präparierung in duktile hochglänzende Stäbe überführen. Das Aussehen ähnelt sehr dem des Zirkoniums.

Die Stäbe zeigen dieselben ziemlich scharfen Kristallbegrenzungen und haben ebenfalls einen eckigen Querschnitt. Bei Hafnium sieht man auch deutlich die Kristalle, die Flächen sind aber abgerundet und der Querschnitt des Stabes ist rund.

14,5 g Oxyd (ungefähr 50% Hf, 50% Zr) wurden mit 11 g Calcium und 5,5 g Natrium reduziert. Aus den erhaltenen 10,5 g Rohmetall wurde mittels des Tetrajodids ein sehr schöner, duktiler Stab hergestellt. Die Dichte war 9,92, die Zusammensetzung ist also 51 Atomprocente Hafnium und 49 Atomprocente Zirkonium. Der

¹⁾ Vgl. auch J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 1.

Temperaturkoeffizient der elektrischen Widerstandes war $355 \cdot 10^{-5}$. Das Stäbchen ist in Fig. 4 abgebildet.

25 g Oxyd einer gewissen Probe aus einer Fraktionierungsreihe wurden mit Ca und Na reduziert. Das erhaltene Rohmetall wurde



Fig. 4. 51 $\frac{9}{10}$ iges Hafnium. Natürliche Größe.

mittels des Jodids in einen hochglänzenden duktilen Stab von 14,5 g verwandelt. Die Dichte war 10,70; der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes $360 \cdot 10^{-5}$.

22 g desselben Oxyds gaben einen Stab mit $\rho = 10,64$, $\alpha = 361 \cdot 10^{-5}$, während bei einem dritten Versuch ein Stab erhalten wurde mit $\rho = 10,64$, $\alpha = 358 \cdot 10^{-5}$.

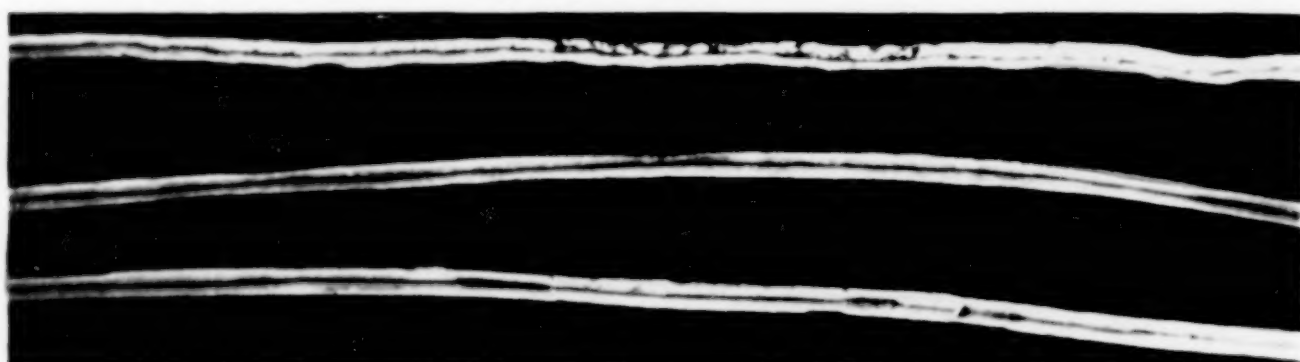


Fig. 5. 62 $\frac{9}{10}$ iges Hafnium. Natürliche Größe.

Die Zusammensetzung war also 62 Atomprocente Hafnium, 38 Atomprocente Zirkonium. Die drei Stäbe sind in Fig. 5 abgebildet.

D. Eigenschaften.

1. Elektrische Eigenschaften.

Der elektrische Widerstand des Hafniums bei Zimmertemperatur und niederen Temperaturen wurde hier im Laboratorium von Dr. P. CLAUSING bestimmt. Bei 0° C ist der elektrische Widerstand $\rho_0 = 0,30 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Bei einer absoluten Temperatur von 78,2° ist der Widerstand 0,2623 desjenigen bei 0° C. Im Kältelaboratorium in Leiden wurden diese Zahlen vollkommen bestätigt¹⁾. Da wurde außerdem bei sehr niedriger Temperatur gemessen. Bei 1,35° absol. zeigte Hafnium noch keine Supraleitfähigkeit. Zwischen 4,21° absol.

¹⁾ W. J. DE HAAS u. J. VOOGD, Versl. Kon. Ak. van Wetenschappen, Amsterdam 37 (1928), 872; Proc. Roy. Ac. Amsterdam 32 (1929), 707.

und $1,35^\circ$ absol. blieb der Widerstand unverändert; der Wert war 0,0947 desjenigen bei 0° C. Zirkonium zeigte dasselbe Verhalten und zwar waren hier die Zahlen $\varrho \ 4,21/\varrho \ 273 = 0,03832$ und $\varrho \ 1,35/\varrho \ 273 = 0,0383_6$; auch hier wurde keine Supraleitfähigkeit beobachtet.

Das Verhalten des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes zwischen 0 und 100° C wurde oben öfters besprochen. Eine Erklärung für die hohen Werte bei der erstmaligen Präparierung, den darauffolgenden Fall und den weiteren langsamen Anstieg bei der wiederholten Präparierung, vermögen wir nicht zu geben. Übersichtlicher sind die Werte, welche bei den Stäben erhalten wurde, welche aus Rohmetall einer Chloridreduktion hergestellt waren. So sind dann als die besten Werte die folgenden zu betrachten:

% Hf	% Zr	$\alpha \cdot 10^5$
100	0	440
$97\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	387
62	38	360
51	49	355
$\frac{1}{2}$	$99\frac{1}{2}$	435
0	100	440

Bei Zirkonium wurde von Dr. C. ZWIKKER¹⁾ hier im Laboratorium ein abnormales Verhalten des elektrischen Widerstandes bei höheren Temperaturen gefunden. Der elektrische Widerstand steigt von $0,41 \cdot 10^{-4} \ \Omega$ cm bei 273° absol. bis $1,44 \cdot 10^{-4} \ \Omega$ cm bei 1150° absol., sinkt dann weiter bis $1,26 \cdot 10^{-4} \ \Omega$ cm bei 1430° absol., um bei höheren Temperaturen weiter zu steigen.

Hafnium zeigt ein ähnliches Verhalten, wie es an mehreren Stäben und Drähten von Dr. C. ZWIKKER gemessen wurde. Das Maximum und Minimum liegen bei höheren Temperaturen; die besten Messungen zeigten das Maximum $1,75 \cdot 10^{-4} \ \Omega$ cm bei 1775° absol. und das Minimum $1,62 \cdot 10^{-4} \ \Omega$ cm bei 1900° absol. Ebenso wie bei Zirkonium zeigten sich Hystereseeerscheinungen. Die Maximum- und Minimumtemperaturen liegen bei Zirkonium-Hafniumlegierungen zwischen den Werten der reinen Komponenten.

2. Mechanische Eigenschaften.

Das reine Hafnium zeigt eine sehr große Duktilität, vielleicht noch etwas größer als Zirkonium. Es kann sehr leicht kalt gehämmert, gezogen oder gewalzt werden. Bei diesen Kaltbearbeitungen verfestigt sich das Material aber mehr als Zirkonium. Wie bei jedem Metall wird dabei der Widerstand erhöht und der Temperaturkoeffi-

¹⁾ C. ZWIKKER, Physica 6 (1926), 361.

zient erniedrigt. Bei den meisten Metallen kehren die normalen Werte beim Ausglühen allmählich wieder zurück; bei Hafnium aber werden beim Ausglühen wohl die inneren Spannungen aufgehoben und wird das Metall wieder leichter bearbeitbar; da aber beim Kaltbearbeiten immer Gas adsorbiert oder Verunreinigungen aufgenommen werden und diese sich beim Ausglühen mit dem Metall verbinden, steigt der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes nicht, sondern wird abermals erniedrigt. So waren die Zahlen in einem gegebenen Beispiel (80 Atomprocente Hf, 20 Atomprocente Zr).

	$\alpha \cdot 10^5$
Unbearbeiteter Stab	370
Gehämmert	318
Ausgeglüht (1000° C)	266

3. Elektronenemission.

Die Elektronenemission bei höheren Temperaturen wurde ebenfalls von Dr. C. ZWIKKER untersucht. Die Elektronenemission wird meistens durch die RICHARDSON'sche Formel

$$i = A T^2 e^{\frac{b}{T}} \text{ Amp./cm}^2,$$

wiedergegeben, worin T die absolute Temperatur bedeutet und A und b Materialkonstanten sind. Während nun bei reinen Metallen A dem theoretischen Wert 60,2 nahek kommt, fand ZWIKKER¹⁾, daß die A -Werte bei Hafnium und Zirkonium weit höher liegen. Dieses abnormale Verhalten schrieb er den auch oben erwähnten Oxydschichten zu. Später fand er²⁾, daß sowohl A -, als b -Werte erniedrigt wurden, wenn die Metalle lange im Vakuum geglüht hatten. Anscheinend verschwinden dabei die Oxydschichten. Bei Zirkonium haben wir in Mitteilung II gesehen, daß das Oxyd sich beim Glühen im Metall löst.

An neuen Drähten fand ZWIKKER

Zirkonium	$A = 37200$	$b = 60600$
Hafnium	$A = 55000$	$b = 59500$

woraus sich ergibt, daß die Austrittsarbeiten für Elektronen hier ziemlich gleich sind.

An gealterten Drähten wurde gefunden:

Zirkonium	$A = 330$	$b = 47900$
Hafnium	$A = 14,5$	$b = 41000$

¹⁾ C. ZWIKKER, Versl. Kon. Ak. van Wetenschappen, Amsterdam 35 (1926), 336; Proc. Roy. Ac. Amsterdam 29 (1926), 792.

²⁾ C. ZWIKKER, Phys. Ztschr. 30 (1929), 578.

Diese letzten A -Werte weisen auf reine Metalloberflächen hin; aus den b -Werten berechnet man für die Elektronenaustrittsarbeiten

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Zr}} &= 4,13 \text{ Volt} \\ \varphi_{\text{Hf}} &= 3,53 \text{ „}\end{aligned}$$

Diese Werte gelten für Hafnium oberhalb 1900° absol. Unterhalb des Übergangsgebietes ist die Elektronenemission etwas anders; die Elektronenaustrittsarbeit ist unterhalb 1700° absol. $3,20$ Volt. Wegen der niedrigeren Temperaturen wurde die Elektronenemission von Zirkonium unterhalb dessen Übergangsgebiet nicht gemessen.

4. Schmelzen und Verdampfen.

Einige Schmelzpunktsbestimmungen wurden von Dr. C. ZWIKKER an hochprozentigen Stäben ausgeführt. Es wurde gefunden:

Atomprocente Hafnium	Schmelzpunkt
$77\frac{1}{2}$	2430° abs.
$97\frac{1}{2}$	2480° abs.

Da der Schmelzpunkt von reinem Zirkonium 2130° abs.¹⁾ ist, kann man für reines Hafnium ungefähr 2500° abs. extrapolieren.

Ein erheblicher Unterschied zeigte sich zwischen Zirkonium und Hafnium bei den Bestimmungen der Verdampfungsgeschwindigkeit. Hafnium verhielt sich normal, Zirkonium abnormal²⁾. Wenn aus der Verdampfungsgeschwindigkeit die Dampfdrucke berechnet wurden und diese wiedergegeben wurden durch die Formel:

$$\log p \text{ (mm Hg)} = - \frac{A}{T} + B,$$

so zeigte sich²⁾, daß, wie auch theoretisch zu erwarten war, der B -Wert für die meisten Metalle nicht erheblich von $9,3$ abweicht. Hafnium verhielt sich auch in dieser Hinsicht als ein normales Metall, die Werte der Dampfdrucke konnten wiedergegeben werden durch die Formel:

$$\log p = \frac{-30200}{T} + 9,46.$$

Die entsprechende Formel für Zirkonium aber lautet:

$$\log p = \frac{-13000}{T} + 0,77.$$

¹⁾ In Mitteilung I wurde 2200° abs. angegeben; dieser neue Wert 2130° abs. ist mit Hilfe der von Dr. C. ZWIKKER neu bestimmten Lichtemissionskoeffizienten berechnet.

²⁾ C. ZWIKKER, Physica 8 (1928), 241; leider steht hier für Zirkonium $B = -1,44$, es muß heißen $B = 0,77$.

Dieses abnormale Verhalten wurde von ZWIKKER wieder der Oxydhaut bei Zirkonium zugeschrieben, welche die Verdampfung hindert. Oben haben wir gesehen, daß bei der Jodumeinwirkung Zirkonium viel besser durch die Oxydhaut geschützt wird als Hafnium.

5. Tabelle der Eigenschaften.

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften fassen wir in folgender Tabelle zusammen.

	Hafnium	Zirkonium
Dichte	13,31	6,52
Atomgewicht	178,6	91,2
Atomvolum	13,42	13,97
Elektrischer Widerstand bei 0° C. $\varrho \cdot 10^4$ (in Ω cm) . .	0,30	0,41
Temperaturkoeffizient des elektr. Widerstands $\alpha \cdot 10^2$.	0,44	0,44
Temperatur des Widerstandsmaximums (in ° K) . . .	1775	1150
Temperatur des Widerstandsminimums (in ° K) . . .	1900	1430
Widerstand im Maximum $\varrho \cdot 10^4$ (in Ω cm)	1,75	1,44
Widerstand im Minimum $\varrho \cdot 10^4$ (in Ω cm)	1,62	1,26
Schmelzpunkt (in ° K)	2500	2130
Austrittsarbeit für Elektronen, oberhalb des Übergangsgebietes (in Volt)	3,53	4,13
Austrittsarbeit für Elektronen unterhalb des Übergangsgebietes (in Volt)	3,20	—

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Oktober 1929.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Januar 1930

Über die Dissoziation der Kohlensäure und über ihre Einwirkung auf metallisches Nickel unter Druck.

Von ERNST MÜLLER und ANTON LUBERT.

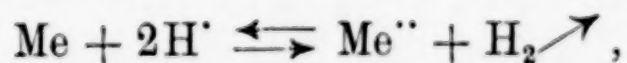
Mit 2 Figuren im Text.

THIEL und STROHECKER¹⁾ haben gezeigt, daß die früher geltende Ansicht, die Kohlensäure sei eine schwache Säure, der eine Affinitätskonstante von

$$\frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 3,04 \cdot 10^{-7} \text{ } ^2)$$

zukomme, nicht richtig ist, sondern daß vielmehr die Kohlensäure, also die wahre Verbindung H_2CO_3 , eine weit stärkere Säure mit einer Affinitätskonstante von $5,0 \times 10^{-4}$ darstellt. Die schwach saure Wirkung wäßriger CO_2 -Lösungen wird erklärt auf Grund des beinahe vollkommenen Zerfalls der Hydratkohlensäure in ihr Anhydrid und Wasser.

Ausgehend von dem Prinzip des kleinsten Zwanges, wonach durch Druckerhöhung eine stärkere Bildung der Hydratkohlensäure zu erwarten war, begannen wir, die Frage nach Stärke und Konzentration der wahren Kohlensäure bei 50 Atmosphären CO_2 -Druck an ihrer Einwirkung auf metallisches Nickel zu studieren. Zugleich sollte versucht werden, die Umkehrbarkeit der für die Lösung eines Metalles in einer zweibasischen Säure geltenden Gleichung



welche auf Grund des Massenwirkungsgesetzes von IPATIEW und WERCHOWSKI³⁾ vorausgesagt und experimentell bestätigt worden war, auch für die Auflösung von Nickel in unter 50 Atmosphären Kohlendioxyddruck stehender Kohlensäure zu zeigen.

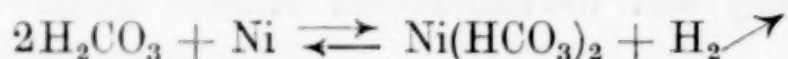
In Verbindung mit der Frage, wie löst sich metallisches Nickel unter hohem Kohlendioxyddruck in einer wäßrigen Lösung von CO_2 , war also zu untersuchen, wie diese Reaktion bei Zimmertemperatur

¹⁾ THIEL u. STROHECKER, Ber. 47 (1914), 945.

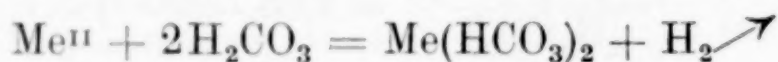
²⁾ WALCKER u. CORMACK, Journ. chem. Soc. 77 (1900), 8.

³⁾ IPATIEW u. WERCHOWSKI, Ber. 42 (1909), 2079.

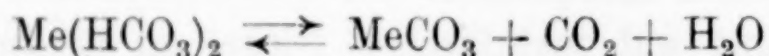
verlief und wie sich ihr Verlauf bei Steigerung der Temperatur bis zum Siedepunkt des Wassers änderte. Weiter war die Frage nach der zeitlichen Dauer der Reaktion zu beantworten. Bis zu welcher Konzentration an gelöstem Nickel geht die Auflösung des Metalles vor sich, wenn die Reaktion durch das andauernde Entweichen des entstehenden Wasserstoffes nur im Sinne des oberen Pfeiles der Gleichung



verläuft? Aus diesen Überlegungen ergab sich die naheliegende Frage nach der Konzentration der Kohlensäure unter dem angewandten Druck. Wie groß ist die H^+ -Ionenkonzentration dieser Lösung unter Druck? Welches Verhalten zeigen die Bicarbonate, die ja entsprechend der Gleichung



aus zweiwertigem Metall und wäßriger, mit CO_2 im Überschuß unter hohem Druck gesättigter Kohlensäure entstehen? Sind diese Bicarbonate in der wäßrigen Lösung lediglich unter Druck beständig, oder gelingt es, sie zu fassen? Lassen sie sich womöglich durch Anwendung hohen CO_2 -Druckes und gleichzeitiges Einengen bzw. Wasserentziehung in einer Art „Druckexsikkator“ fest erhalten? Der Zerfall der Alkali- und Erdalkalicarbonate wird ja auch durch Anwesenheit von CO_2 verringert. Es müßte also durch Erhöhung des CO_2 -Druckes endlich gelingen, in dem Gleichgewicht



die von rechts nach links gehende Reaktion so zu begünstigen, daß der Zerfall des Bicarbonats, wenn nicht verhindert, so doch so weit verzögert wird, daß das eigentliche Salz mindestens unter Druck beobachtbar wird. Die Versuche hierzu wurden in einem nach unseren Angaben gebauten „Fensterapparat“ durchgeführt. Es waren weiter Lösungen von Nickelbicarbonat darzustellen, unter Druck von Kohlendioxyd zu bringen, einzuengen und eine Möglichkeit der Gewinnung fester Bicarbonate anderer Schwermetalle ins Auge zu fassen.

Rechnet man in der von WALKER und CORMACK stammenden Formel für reines Wasser, in dem kein Carbonat, sondern nur reines Kohlendioxyd gelöst ist, die Wasserstoffionenkonzentration aus, so findet man

$$[\text{H}^+] = \sqrt{3,04 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2]}.$$

Diese Beziehung gilt natürlich nur für das erste Zeiteilchen nach Beginn der Reaktion zwischen Metall und Kohlensäure. Durch den Auflösungsprozeß selbst wird die Wasserstoffionenkonzentration andauernd verkleinert, sowohl durch die fortwährende Entladung von H^+ -Ionen, als auch durch die Zurückdrängung der $[H^+]$ durch den Anstieg der Bicarbonationenkonzentration. Es mußte sich also nach einer mehr oder minder großen Zeitspanne ein scheinbarer Endpunkt der Reaktion ergeben, der bei einer $[H^+]$ liegen würde, bei der metallisches Nickel von wäßriger Kohlensäure nur noch unendlich langsam gelöst wird.

Für jede gegebene Temperatur und für jeden gegebenen Druck gibt es nun eine bestimmte Konzentration an Kohlensäure, da diese nur von den beiden genannten Faktoren abhängig ist. Dementsprechend war zu erwarten, daß sich die Löslichkeit des Nickels bei Änderung dieser Faktoren derart ändern würde, daß man aus den gefundenen endlichen Nickelbicarbonatkonzentrationen einen Schluß auf die jeweils vorhandene Kohlensäurekonzentration ziehen konnte.

Dabei mußten natürlich die Eigenschaften dieses seither noch nicht bekannten Nickelbicarbonats untersucht werden. Daß das Nickel als Bicarbonat in Lösung gehen würde, war ja vorauszusehen und wurde durch die Eigenschaften der bei den Versuchen resultierenden Lösungen bestätigt. Beim Filtrieren unter Druck, wie dies im praktischen Teil der Arbeit näher beschrieben wird, wurde eine beinahe farblose, vollkommen klare Flüssigkeit erhalten, die beim Stehen sowohl wie beim Aufkochen CO_2 entweichen ließ und dabei einen hellgrünen Niederschlag lieferte, der qualitativ und auch quantitativ analysiert und als Nickelcarbonat identifiziert wurde.

Es war also vorauszusehen, daß sich bei der Einwirkung von Kohlensäure unter Druck metallisches Nickel je nach den Bedingungen des Druckes und der Temperatur bis zu einer maximalen Nickelbicarbonatkonzentration auflösen und die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges bei genügend langer Einwirkung unmeßbar klein, also die Menge des gelösten Metalles nicht mehr größer werden würde.

Die bei dem gelösten Nickelcarbonat festgestellte Eigenschaft, zu zerfallen in normales Carbonat, Wasser und Kohlendioxyd, mußte ferner bis zu einem gewissen Grade, wenn die bei solchen Bicarbonaten bekannten Übersättigungserscheinungen ihre Grenze erreichten, auch unter Druck sich bemerkbar machen, was voraussichtlich bei höherer Temperatur und höherer Bicarbonatkonzentration zu erwarten war. Eine abnorme Übersättigungsmöglichkeit war dabei bei

60° vorauszusehen, da das CO_2 bei dieser Temperatur ein Maximum seiner Löslichkeit zeigt¹⁾.

Diese theoretischen Voraussagen erfuhren durch die Ergebnisse der praktischen Versuche eine weitgehende Bestätigung. Bei anhaltendem gleichmäßigem Rühren wurde stets die gleiche Menge reines metallisches Nickel (2 g) in 500 cm³ destilliertem Wasser bei konstanter Temperatur und konstant gehaltenem Druck während einer bestimmten Zeit der Einwirkung der wäßrigen Kohlensäure unterworfen. In Diagramm I ist eine Darstellung der Versuchsergebnisse ausgeführt.

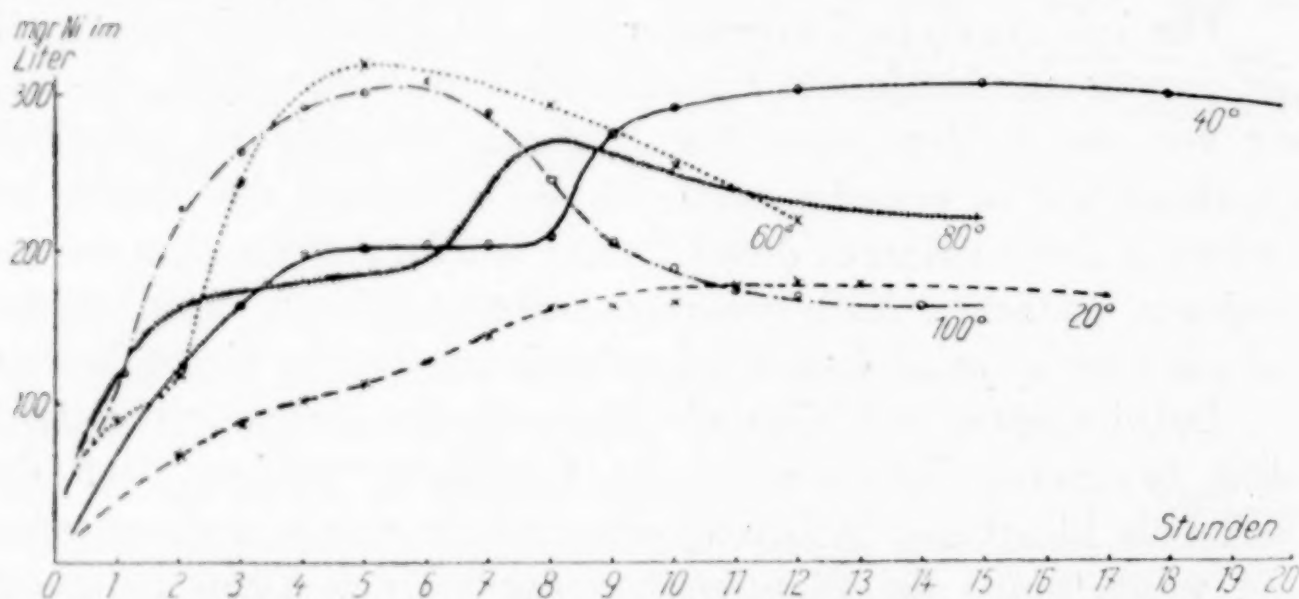


Fig. 1. Löslichkeit von Nickel in kohlendioxid-gesättigtem Wasser bei 50 Atmosphären CO_2 -Druck bei verschiedenen Temperaturen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur ist noch ziemlich gering. Um bei dieser Temperatur den scheinbaren Reaktionsendpunkt zu erreichen, ist eine lange Einwirkungsdauer der Kohlensäure erforderlich. Erst nach 12 Stunden ist er erreicht, was sich durch kein weiteres Ansteigen der Nickelbicarbonatkonzentration zu erkennen gibt. Das entstandene Nickelbicarbonat bleibt bei dieser Temperatur nahezu unverändert in Lösung, was der fast gleichbleibende Wert für die Endkonzentration des $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ nach 24stündiger Einwirkungsdauer zeigt. Der Verlauf der Kurve ist, wie dies nach den theoretischen Erwägungen zu erwarten stand, kein linearer, sondern mit sinkender Wasserstoffionenkonzentration sinkt auch die Reaktionsgeschwindigkeit auf ein Minimum, was sich deutlich an dem zu einer Parallelen zur X-Achse asymptotischen Verlauf der Kurve erkennen läßt.

Bei 40° ist gleich zu Anfang entsprechend der R.-G.-T.-Regel die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich größer. Der scheinbare End-

¹⁾ W. SANDER, Z. phys. Chem. 78 (1912), 513.

punkt wird auch früher erreicht, und auch die bei 40° gelöste Nickelbicarbonatmenge bleibt analog wie bei 20° unverändert in Lösung. Der Wert für die Konzentration des $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ bleibt von 10 Stunden Einwirkungsdauer an nahezu konstant.

Entsprechend der bei 60° festgestellten größten Kohlendioxydkonzentration ist die bei dieser Temperatur gelöste Nickelmenge unverhältnismäßig groß. Auch ist der Reaktionsendpunkt schon nach 5stündiger Einwirkungsdauer erreicht. Die Temperatur ist auch bereits so hoch, daß das gebildete und, wie aus unseren oben beschriebenen Versuchen über die Eigenschaften des Nickelbicarbonats bekannt ist, bei höheren Temperaturen in Wasser, Kohlendioxyd und normales Carbonat zerfallende Salz auch bei dem hohen Kohlendioxyddruck — allerdings langsam — zu zerfallen beginnt. Es findet daher ein langsames Sinken der Nickelkonzentration statt, was zu einem gut ausgeprägten Maximum der Kurve führt.

Bei 80° ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwar weiter gesteigert, aber entsprechend der nun sinkenden Kohlensäurekonzentration wächst die Menge des gelösten Nickels nicht mehr bis zu dem Wert wie bei 60° an, um dann nach dem ebenfalls vorhandenen Maximum in analoger Weise wie bei 60° langsam zu sinken.

Bei 100° endlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit so groß, daß sie den Einfluß der zum Zerfall des Nickelcarbonats führenden Temperaturerhöhung, wie sie vor allem den Verlauf der 80°-Kurve beeinflußt hatte, anfänglich glatt überwiegt, um allerdings dann einen um so stärkeren Verlauf der Zerfallsreaktion zur Folge zu haben, was ebenfalls zu einem bei dem der 5stündigen Einwirkungsdauer entsprechenden Punkt der Kurve liegenden Maximum führt. Das zeitweilige Erschlaffen der Reaktion, wie es schon E. MÜLLER und H. HENECKA¹⁾ bei der analogen Reaktion zwischen Eisen und Kohlensäure festgestellt haben, wird vielleicht mit rein hydrolytischen Einflüssen zu erklären sein.

Da bei Verringerung des Kohlendioxyddruckes die Menge des gelösten und entsprechend die des hydratisierten CO_2 sinkt, so war vorauszusehen, daß auch bei der Einwirkung von Kohlensäure auf in kohlendioxydgesättigtem Wasser suspendiertes Nickel bei Verringerung des Kohlendioxyddruckes die Lösung des Metalles langsamer als bei 50 Atmosphären Druck verlaufen würde. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen unternommen zur Untersuchung

¹⁾ E. MÜLLER u. H. HENECKA, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 165.

der Löslichkeit bei 10 Atmosphären Druck und Zimmertemperatur. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Diagramm II aufgezeichnet. Die Vergleichskurve ist die für die Versuche bei Zimmertemperatur und 50 Atmosphären Druck erhaltene.

Es ergab sich naturgemäß eine anfänglich geringere Löslichkeit des Metalles, um aber bei genügend langer Einwirkungsdauer einen

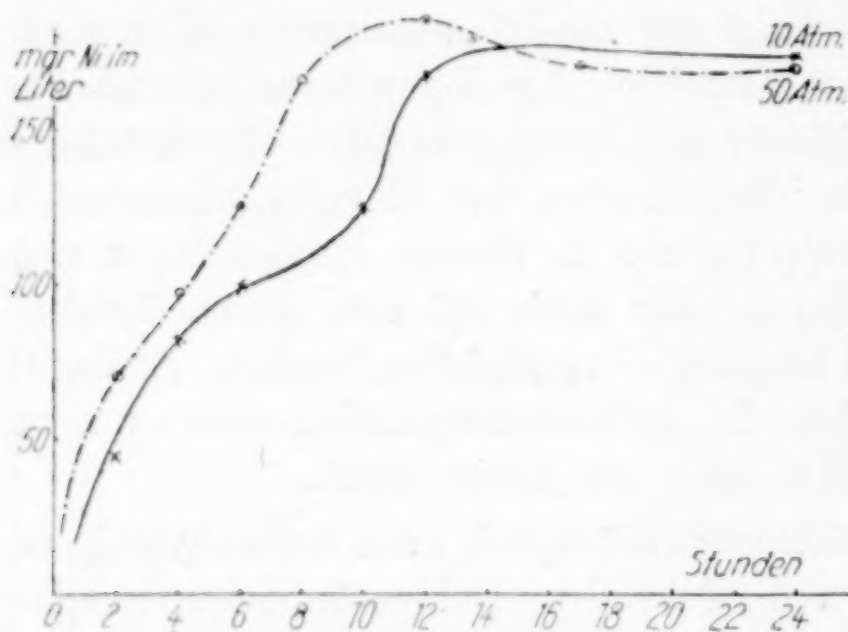


Fig. 2. Löslichkeit von Nickel in kohlendioxid-gesättigtem Wasser bei 20°, bei Änderung des Drucks.

Reaktionsendpunkt zu zeigen, der mit dem bei 20° und 50 Atmosphären Druck erreichten nahezu zusammenfällt. Die durch Verringerung des Druckes und der damit verbundenen kleineren Kohlensäurekonzentration verursachte geringere Reaktionsgeschwindigkeit hatte also auf die dem Endpunkt der Reaktion entsprechende Wasserstoffionenkonzentration nur geringen Einfluß, was ja nach den oben gemachten Überlegungen vorauszusehen gewesen war.

Zur Untersuchung des Reaktionsgleichgewichtes



wurde zunächst, wie schon früher beschrieben, unter 50 Atmosphären Kohlendioxyddruck 5 Stunden lang bei 100° gerührt und dann unter Beibehaltung des CO_2 in der Lösung durch ein anderes Ventil des Apparates Wasserstoff eingepreßt und so der Druck auf 110 bis 130 Atmosphären gesteigert.

Die Bedingungen dieser Versuche sind wesentlich milder als die von IPATIEW und WERCHOWSKI bei ihren Versuchen über die Gleichgewichtsreaktion zwischen Nickelsalz und Wasserstoff einer-, und Schwefelsäure und Nickelmetall andererseits angewendeten Bedingungen. Trotzdem ergab sich hierbei ein deutliches Sinken der nach 10stündiger Einwirkungsdauer erhaltenen Nickelkonzentration in der Lösung. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Die Versuche Nr. 8—10 ergaben bei der qualitativen Probe bereits eine so schwache Reaktion auf Nickel, daß die geringe Menge

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Temp. Grad	Std.	H ₂ -Druck CO ₂ -Druck Atm.	H ₂ nach Std.	g Ni im Liter	g Ni(HCO ₃) ₂ im Liter
1	100	5	0 + 50	—	0,2984	0,9189
2	100	5	0 + 50	—	0,2840	0,8749
3	100	10	0 + 50	—	0,1844	0,5678
4	100	10	0 + 50	—	0,1904	0,5863
5	100	10	80 + 50 = 130	5	0,1280	0,3942
6	100	10	60 + 50 = 110	5	0,1364	0,4200
7	100	10	80 + 50 = 130	5	0,1200	0,3695
8	210	10	0 + 50	—		
9	200	10	0 + 50	—		
10	220	10	0 + 50	—		

des in Lösung gegangenen Metalles nicht quantitativ bestimmt und weitere Versuche bei so hohen Temperaturen nicht unternommen wurden, zumal da durch die bei den Versuchen bei 100° erhaltenen Ergebnisse die Erwartung, daß sich das zwischen Nickel und Kohlensäure einerseits, und Nickelbicarbonat und Wasserstoff andererseits einstellende Gleichgewicht durch Anwendung von Wasserstoff unter hohem Druck zuungunsten des gelösten Nickels werde beeinflussen lassen, vollauf bestätigt worden war. Die günstigere Lage des Gleichgewichtes im Sinne einer Zurückdrängung der Konzentration an gelöstem Nickel liegt wohl an der leichteren Zersetzlichkeit des Nickelbicarbonats überhaupt.

Die Löslichkeit der Carbonate von Sr, Ba und Ca hat HAEHNEL¹⁾ eingehend untersucht. Die beim Rühren unter höheren Kohlensäuredrucken in wäßriger Suspension erhaltenen festen Bodenkörper ließen sich bei seinen Versuchen nicht näher untersuchen, „jedoch spricht auch hier wieder die sogleich beim Öffnen des Autoklaven beobachtete Gasabgabe des Bodenkörpers für das Vorhandensein von festem Bicarbonat“ (HAEHNEL).

Nach ebenfalls von HAEHNEL ausgeführten Versuchen ist die Löslichkeit der Carbonate der Schwermetalle in kohlendioxidgesättigtem Wasser gering, wie er dies bei den Carbonaten von Ag, Fe, Zn, Mn, Cu und Pb feststellte. Bei der von ihm nicht ausgeführten, von uns jedoch auf die später beschriebene Weise wegen der Versuche zur Darstellung von Nickelbicarbonat notwendigen Untersuchung der Löslichkeit von Nickelcarbonat in kohlendioxidhaltigem Wasser konnten wir eine unverhältnismäßig große Löslichkeit von Nickelcarbonat bei diesen Bedingungen feststellen.

¹⁾ HAEHNEL, Journ. prakt. Chem. 108 (1924), 61 und 187.

Gefälltes amorphes und sehr fein gepulvertes Nickelcarbonat wurde mehrere Stunden lang unter 50 Atmosphären CO_2 -Druck in wäßriger Suspension gerührt und unter dem herrschenden Druck abfiltriert. Das Filtrat war zuerst klar und stark dunkelgrün gefärbt, begann aber nach wenigen Minuten stark zu schäumen und wurde trüb. Bei längerem Stehen setzte sich ein zarter, hellgrüner Niederschlag ab, der aus Nickelcarbonat bestand. Bei der Analyse der Lösung ergab sich ein fast gleichbleibender Wert für die Löslichkeit des Nickelcarbonats in kohlendioxidgehaltigem Wasser unter einem Kohlendioxiddruck von 50 Atmosphären. Er betrug im Mittel 9 g Nickelcarbonat im Liter. Die Ergebnisse und Analysenzahlen sind weiter unten zusammengestellt.

Bei längerem Stehen an der Luft zeigte die Lösung eine verhältnismäßig große Beständigkeit. Noch nach 2 Tagen befand sich 2,8150 g NiCO_3 im Liter gelöst. Die Kohlensäure entwich nur langsam. Erst nach längerem Stehen bildete sich ein Bodensatz von Carbonat, und auch auf der Oberfläche der Flüssigkeit entstand eine Haut von Nickelcarbonat.

Der Bodensatz sowie die Haut wurde zugleich mit dem beim Rühren des gefällten Nickelcarbonats im Autoklaven als Rückstand gebliebenen Salz untersucht. Der Rückstand im Autoklaven bestand ganz aus Kristallen. Die quantitative Analyse zeigte, daß diese Kristalle aus dem einmal von H. ST.-CLAIRE-DEVILLE¹⁾ durch Fällen von NiNO_3 mit Natriumbicarbonat erhaltenen $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bestanden. Auch die beim Stehen an der Luft gebildete Salzhaut und der Bodensatz erwiesen sich zum größten Teil als kristallisiertes, wasserhaltiges Carbonat.

Analyse des im Autoklaven erhaltenen Salzes:

	I	II
Zur Analyse genommen	0,7686 g	0,1249 g
Gefunden Ni	0,1962 g	0,0337 g
Entsprechend	25,53% Ni	26,18% Ni
Berechnet	25,87% Ni	
	für das Salz $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	

Löslichkeit von NiCO_3 in CO_2 -haltigem Wasser bei 50 Atmosphären Kohlendioxiddruck. Es lösten sich beim Filtrieren unter dem herrschenden Druck, wie oben beschrieben

1. 9,077 g NiCO_3 im Liter,
2. 8,915 g NiCO_3 im Liter.

¹⁾ H. ST.-CLAIRE-DEVILLE, Ann. de chimie 35 (1852), 446.

Beim Filtrieren nach Ablassen des Druckes und nach Öffnen des Autoklaven:

Sofort filtriert	5,922 g NiCO_3 im Liter
Nach $\frac{1}{4}$ Stunde filtriert . .	4,870 g „ „ „
Nach 1 Stunde „ . .	4,531 g „ „ „
Nach 2 Tagen „ . .	2,815 g „ „ „

Unsere Versuche zur Darstellung festen Nickelbicarbonats wurden in dem erwähnten „Fensterapparat“ in der Weise ausgeführt, daß eine das Nickelbicarbonat in größerer Menge enthaltende Lösung in ein Glasschälchen eingefüllt und in der Kälte unter Kohlendioxyddruck von 30 Atmosphären bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, die der Lösung das Wasser entziehen sollte, stehen gelassen wurde. Die Herstellung der Nickelbicarbonatlösung geschah auf dem oben angegebenen Wege.

Beim Einengen in dieser Weise zeigte die Lösung, die sich zuerst vor dem Einbringen in den Apparat ein wenig getrübt hatte, was vermutlich durch Ausfallen von Carbonat verursacht war, zunächst wieder völlige Klärung. Die Zerfallsgeschwindigkeit war also durch Anwendung des hohen CO_2 -Druckes, also Vergrößerung des Faktors $[\text{CO}_2]$ in dem Gleichgewicht

$$\frac{[\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2]}{[\text{NiCO}_3][\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2]} = \text{konst.}$$

stark zugunsten des Bicarbonats verschoben worden. Auch bei tagelangem Stehen fand keinerlei Trübung der Lösung statt, wie es an der Luft sonst immer sehr bald eingetreten war. Nach viertägigem Stehen hatte sich in der klargebliebenen Lösung ein deutlicher Bodensatz gebildet, der gut durch die Fenster des Apparates zu beobachten war. Beim Öffnen des Apparates, sowie beim Herausnehmen und Abfiltrieren der Lösung veränderte sich dieser Bodensatz nicht merklich. Unter dem Mikroskop wurden Kristalle beobachtet, die doppelbrechend waren. Bei der quantitativen Mikroanalyse des Salzes ergab sich, daß sich nicht das erwartete Nickelbicarbonat, sondern das erst einmal von J. SENARMONT¹⁾ beobachtete kristallisierte normale und wasserfreie Nickelcarbonat entstanden war.

Ob es je gelingen wird, die Bicarbonate der Schwermetalle in festem Zustand zu gewinnen, ist auch nach unseren Versuchen sehr fraglich. Die Beständigkeit dieser Salze ist offenbar nur durch hohen Kohlendioxyddruck garantiert. Die beim Einengen wäßriger Bi-

¹⁾ J. SENARMONT, Ann. chim. phys. 30 (1850), 138.

carbonatlösungen unter Druck, wie wir es ausgeführt und beschrieben haben, entstehenden Kristalle können, wie es sich im Falle des Nickelcarbonats zeigte, ja auch aus Carbonat bestehen. Wir haben kein Kriterium zur Unterscheidung und näheren Klassifizierung der Kristalle unter den angegebenen Bedingungen und konnten höchstens einen beim Öffnen des Autoklaven beobachteten Zerfall — also eine durch Entweichen des zur Bildung des Bicarbonats nötigen Kohlendioxyds verursachte Zersetzung des Salzes — als ein solches betrachten.

Zum Schluß seien nun noch die Feststellungen angeführt, die sich aus den Versuchsergebnissen über die Einwirkung der wäßrigen, unter hohem Kohlendioxyddruck stehenden Kohlensäurelösung auf metallisches Nickel machen lassen über die Konzentration an wahrer Kohlensäure unter den genannten Bedingungen, sowie die Resultate der mit Hilfe von geeigneten Indikatoren ausgeführten Messung der $[H]$ dieser Kohlensäure.

Um die Menge des unter höheren Drucken hydratisiert vorhandenen Kohlendioxyds zu messen, gibt es allerdings keine direkte Methode. Aber auf mittelbare Weise ist es möglich, aus den Ergebnissen unserer Versuche über die Löslichkeit metallischen Nickels in wäßriger Kohlensäure unter höherem Kohlendioxyddruck wenigstens größenordnungsweise die Menge wahrer Kohlensäure in wäßriger Kohlendioxydlösung, die unter einem Kohlendioxyddruck von rund 50 Atmosphären steht, zu berechnen.

Die auf Grund der begrenzten Hydratisierung des CO_2 gebildete Kohlensäure wirkt auf das von vornherein zugesetzte metallische Nickel ein und wird damit verbraucht, d. h. Wasserstoffionen werden verbraucht, während in steigendem Maße Bicarbonationen sich in der Lösung anhäufen. Es bildet sich nach kürzerer oder längerer Zeit ein Gleichgewicht zwischen den von neu entstehender Hydratkohlensäure einer- und von dem stark in Nickel- und Bicarbonationen dissoziierten Nickelcarbonat andererseits gelieferten Bicarbonationen. Der Bildung neuer Hydratkohlensäure ist also sehr bald eine Grenze gesetzt.

Aus der endlich gelösten Nickelmenge kann man nun die gesamte zur Reaktion gelangte Kohlensäure ausrechnen. Diese ist natürlich der gelösten Nickelmenge äquivalent. Es kann sich ja nicht mehr Nickelbicarbonat bilden als wahre Kohlensäure überhaupt vorhanden war, und deren Gesamtmenge ist ja eben durch die endliche Nickelbicarbonatmenge gegeben.

Zum Schluß der Reaktion befand sich immer etwa 0,2 g Nickel als Bicarbonat in Lösung, die Menge zur Reaktion gelangter Kohlensäure beträgt also etwa 0,4 g. Da auch THIEL und STROHECKER¹⁾ aus der in ihren Versuchen durch Alkaliverbrauch gemessenen Menge verbrauchter Kohlensäure die Konzentration an wahrer Kohlensäure berechnet haben, so erscheint es auf Grund analoger Überlegung gerechtfertigt, die bei 50 Atmosphären Druck vorhandene Menge wahrer Kohlensäure einschließlich des nicht dissoziierten Anteiles aus der im Reaktionsendpunkt zwischen Nickel und wäßriger Kohlensäure vorhandenen Menge Bicarbonationen zu berechnen. Danach ergibt sich als Konzentration an wahrer Kohlensäure bei 50 Atmosphären Druck ein Wert von etwa 0,4 g oder 6,5 Millimolen Kohlensäure im Liter, während bei Atmosphärendruck nach THIEL und STROHECKER nur 0,016 g, das sind 0,26 Millimole Kohlensäure im Liter enthalten sind.

Der genaue Wert für die bei der Einwirkung der Kohlensäure unter Druck auf Nickel erhaltene Nickelkonzentration beträgt 0,1864 g Ni, das sind $3,18 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter. Daraus findet man als Konzentration an wahrer Kohlensäure bei 20° und 50 Atmosphären Druck einen Wert von

$$6,36 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} = 0,394 \text{ g H}_2\text{CO}_3 \text{ im Liter.}$$

Bei Erhöhung des Kohlendioxyddruckes auf 50 Atmosphären steigt also die Konzentration der wirklichen Kohlensäure auf rund das

24-fache

des Wertes bei Atmosphärendruck an.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem von E. MÜLLER und H. HENECKA²⁾ auf anderem Wege erhaltenen, so findet man eine recht gute Übereinstimmung der Werte. MÜLLER und HENECKA fanden als Verhältnis der Konzentration an Kohlensäure bei 50 Atmosphären Druck zu der Konzentration bei Atmosphärendruck das 22fache.

Nachdem so die aus den Experimenten schon festgestellte Erhöhung der Kohlensäurekonzentration zahlenmäßig erfaßt war, sollte auch die Affinitätskonstante der Säure für diesen Druck ermittelt werden. Dazu war die Kenntnis der Wasserstoffionenkonzentration notwendig. Da diese vorher noch nicht bestimmt, es jedoch auch zur Berechnung des Dissoziationsgrades sowie zur zahlenmäßigen Kenntnis der Acidität der Kohlensäure nötig war, sie zu wissen, so

¹⁾ THIEL u. STROHECKER, Ber. 47 (1914), 945.

²⁾ E. MÜLLER u. H. HENECKA, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 159.

wurde die $[H^+]$ experimentell ermittelt. Es sollte dann sowohl der Dissoziationsgrad α und die Affinitätskonstante für 50 Atmosphären Druck berechnet und diese mit der für Atmosphärendruck bekannten Affinitätskonstanten verglichen werden. Als Methode zur Bestimmung der $[H^+]$ kam ausschließlich die Anwendung von Indikatoren in Frage.

Bereits F. W. KÜSTER¹⁾ hatte beobachtet, daß mit Methylorange gefärbtes Wasser beim Einleiten von Kohlendioxyd sich von Gelb nach Rotgelb umfärbt. Später bemerkte auch WAGNER²⁾, daß kohlendioxydgesättigtes Wasser beim Zutropfen von Methylorange eine Mischfarbe von Gelb und Rot zeigt. SÖRENSEN³⁾ stellte mit Hilfe von Methylorange und Vergleichslösungen von bekanntem p_H fest, daß die $[H^+]$ reinen kohlendioxydgesättigten Wassers $1,2 \cdot 10^{-4}$ ($p_H = 4,08$) sei. Hier weist er darauf hin, daß stark mit CO_2 gesättigte Lösungen nicht elektrometrisch gemessen werden können.

Die Bestimmung der $[H^+]$ der Kohlensäure unter Druck geschah auch in dem im experimentellen Teil der Arbeit beschriebenen „Fensterapparat“, der die Beobachtung der gefärbten Lösung gestattete.

Nach Vorversuchen mit Indikatoren von verschiedenem Umschlagsbereich (von $p_H = 4,4$ — $0,1$) war für die Wasserstoffionenkonzentration bzw. für p_H der unter Druck stehenden Kohlensäure ein Wert zu erwarten, der zwischen $p_H = 2,5$ und $3,5$ liegen würde. Bei den nun folgenden Versuchen erwies sich vor allem das Dimethylgelb als geeignet zur genaueren Untersuchung der Lösungen. Methylorange wurde rein rot und zeigte in der Farbe keinen merklichen Unterschied gegen eine durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und Zusatz von gleichviel Indikator rot gefärbte Lösung. Zusammenfassend erhält man aus den bei Zimmertemperatur und 52—55 Atmosphären Kohlendioxyddruck gemachten Versuchen die in der Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse. Aus diesen findet man als engste Grenze für p_H der untersuchten Kohlensäure den Wert

$$p_H = 2,8 - 3,0.$$

Eine Bestätigung dieses Ergebnisses gestattete die Anwendung des von J. WULFF angegebenen Foliencolorimeters zur Bestimmung von p_H .⁴⁾ Eine Reihe von Versuchen, die mit diesem Apparat aus-

¹⁾ F. W. KÜSTER, Z. anorg. Chem. **13** (1897), 149.

²⁾ WAGNER, Z. anorg. Chem. **27** (1911), 143.

³⁾ SÖRENSEN, Biochem. Ztschr. **21** (1909), 188.

⁴⁾ Firma LAUTENSCHLÄGER, München.

Tabelle 2.

Indikator	Umschlags- bereich p_H	Färbung		
		a) in Wasser	b) in Kohlensäure 1 Atm.	52 Atm.
Methylorange	3,1—4,4	orange gelb	rot gelb	rot
Bromph. blau	3,0—4,6	blau	blaugrün	gelb
Dimethylgelb	2,9—4,0	gelb	gelb	rot
Thymolblau	1,2—2,8	gelb	gelb	gelb

geführt wurden und bei denen wir die gleichen Bedingungen anwandten wie bei den Versuchen mit gelösten Indikatoren, ergaben denselben Wert, nämlich $p_H = 2,9$, für eine Kohlensäure von 52 Atmosphären CO_2 -Druck bei Zimmertemperatur.

Um die Veränderung der $[H^+]$ durch Temperaturerhöhung zu untersuchen, wurde bei verschiedenen Temperaturen eine wäßrige, mit Dimethylgelb gefärbte Lösung unter Druck beobachtet. Die Tabelle 2 enthält die Ergebnisse dieser Beobachtungen.

Tabelle 3.

Temp. °C	Farbe im Apparat beobachtet	Beim Herausnehmen und Rühren
0	schwach gelblich	gelblich
18	vollständige Rotfärbung	langsameres Gelbwerden
25	deutliche Rotfärbung	ebenso
45	deutliche Rotfärbung	} rasches Gelbwerden der Lösungen
62	noch gut erkennbare Rötung	
68	erkennbare Rotfärbung	
75	schwache Rotfärbung	

Auffallend war es, daß bei allen Versuchen die Umfärbung des Indikators meßbare Zeit beanspruchte. Es dauerte durchschnittlich 20—30 Sekunden, bis die Farbe umschlug. Man darf diese Erscheinung wohl als Beweis ansprechen, daß die von THIEL¹⁾, R. STROHECKER²⁾ und neuerdings von A. EUCKEN und G. GRÜTZNER³⁾ festgestellte und eingehend untersuchte Zeitreaktion bei der Bildung der Hydratkohlensäure auch bei dem Druck von rund 50 Atmosphären eine Rolle spielt, also die Hydratisierung des CO_2 selbst bei hohem Kohlendioxyddruck und Gegenwart ausreichender Mengen Wassers noch gut meßbare Zeit beansprucht.

¹⁾ THIEL, Ber. 46 (1912), 172, 241.

²⁾ R. STROHECKER, Z. f. Unters. d. Nahrg.- u. Genußm. 31 (1916), 121.

³⁾ G. GRÜTZNER, Z. phys. Chem. 125 (1927), 363 ff.

Das abweichende Ergebnis der Versuche bei 0° (Tabelle 3) erklärt sich durch das Ausfallen des Indikators in dem Eiswasser. Offenbar war der Indikator bei 0° so wenig in Wasser löslich, daß die geringe Menge, die in Lösung blieb, zur deutlichen Färbung nicht genügte. Die Flüssigkeit war nach dem Versuch fast farblos, aber opalisierend trüb und am Rande des Gefäßes hatte sich eine geringe Menge des festen Indikators abgesetzt. Die Versuchsergebnisse bei steigender Temperatur zeigen aber, daß die Konzentration an Kohlensäure dabei nur langsam abnimmt, was mit den Ergebnissen der Versuche über die Einwirkung der Kohlensäure unter Druck bei höheren Temperaturen auf metallisches Nickel gut übereinstimmt.

Eine eigenartige Beobachtung über die Beständigkeit der unter hohem Druck hergestellten Kohlensäurelösungen konnte an einer solchen durch Zusatz von Methylorange gefärbten Lösung gemacht werden. Wie wir schon oben erwähnten, ist eine derartige Lösung deutlich rot gefärbt. Beim Herausnehmen und Durchrühren entweicht unter starkem Schäumen das CO₂, und die Lösung wird wieder rötlichgelb, wie eine durch Einleiten von CO₂ bei Atmosphärendruck hergestellte Lösung. Nimmt man jedoch die Lösung vorsichtig ohne zu schütteln oder zu stoßen aus dem Druckgefäß, so bleibt sie längere Zeit deutlich rot gefärbt. Der Unterschied gegen die Vergleichslösung ist sehr deutlich. Das CO₂ entweicht beim Stehen in kaum sichtbaren winzigen Bläschen. Beim Eintauchen eines Glasstabes oder schon beim Schütteln entweicht jedoch das CO₂ beinahe augenblicklich, und die Lösung wird gelbrot wie die Vergleichslösung. Es ist für diese Erscheinung wohl kaum eine andere Erklärung möglich, als die Annahme eines verhältnismäßig beständigen Kohlendioxydhydrats, das sich bei hohem CO₂-Druck bildet und eine Zeitlang nach Verminderung des Druckes auf eine Atmosphäre erhalten bleibt. In einem von uns am längsten beobachteten Falle betrug die Zeit, während der die Färbung bestehen blieb, 7 Stunden und 20 Minuten. Die eingehendere Untersuchung dieser Erscheinung wird fortgesetzt.

Aus den Werten für die Konzentration an wahrer Kohlensäure und der [H] dieser Säure bei 50 Atmosphären CO₂-Druck errechnet sich die Affinitätskonstante zu

$$\frac{[H] \cdot [HCO_3]}{[H_2CO_3]} = \frac{(1,25 \cdot 10^{-3})^2}{6,36 \cdot 10^{-3}} = \underline{2,46 \cdot 10^{-4}}.$$

Vergleicht man diese Zahl mit dem von THIEL und STROHECKER¹⁾ gefundenen und durch die neuen Arbeiten von F. BUYTENDYK, R. BRINKMAN und H. W. MOOK²⁾ sichergestellten Wert für die Affinitätskonstante bei Atmosphärendruck (THIEL und STROHECKER $5,0 \cdot 10^{-4}$, BUYTENDYK, BRINKMAN und MOOK $4,0 \cdot 10^{-4}$), so sieht man, daß das Verhältnis von dissoziierter Kohlensäure zu deren nicht zerfallenem Anteil sich zugunsten der undissoziierten Säure verschoben hat, was ja im Einklang mit der gewöhnlichen Erfahrung steht, daß die Erhöhung der Konzentration eines Elektrolyten eine Zurückdrängung seiner Dissoziation verursacht. Für den Dissoziationsgrad der Kohlensäure bei gewöhnlichem Druck fanden THIEL und STROHECKER den Wert $\alpha = 0,91$, d. h. es sind 91% der gesamten Hydratkohlensäure zerfallen, während sich aus unseren Versuchen der Dissoziationsgrad zu 0,196 errechnet.

Es ergibt sich also folgendes Bild:

Bei Vergrößerung des Kohlendioxyddruckes einer wäßrigen Kohlendioxydlösung erhöht sich die Konzentration an wahrer Kohlensäure auf das 24fache, wenn die Druckerhöhung 50 Atmosphären beträgt. Die Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration geht wegen eben dieser Steigerung der Gesamtkonzentration nicht Hand in Hand mit dieser, sondern langsamer, so daß die Affinitätskonstante trotz der absoluten Vergrößerung der Wasserstoffionenkonzentration kleiner ist als bei Atmosphärendruck. Der Dissoziationsgrad ist von 91% auf 19,6% gesunken.

Experimenteller Teil.

Beschreibung der Apparatur.

Zur Ausführung der Versuche wurde ein Rührautoklav benutzt. Das etwa 750 cm³ fassende Reaktionsgefäß trug einen vierfach durchbohrten Stahlkopf, dessen Bohrungen in geeigneten Absperrventilen mündeten. Durch eine zentrische Bohrung in dem Stahlkopf ging eine Achse, die auf einem Kugellager lief, das an einer Verjüngung der Bohrung fest anlag. Die Abdichtung der Achse wurde durch zwei Packungen von Klingerit ermöglicht, die durch zwei Schrauben gegen entsprechende Widerlager gegen die Welle und gegen die Bohrung festgedrückt wurden. An ihrem an das Reaktionsgefäß reichenden Ende trug die Achse zwei Rührflügel. Eine der Durchbohrungen

¹⁾ THIEL u. STROHECKER, l. c. S. 648.

²⁾ F. BUYTENDYK, R. BRINKMAN u. H. W. MOOK, Biochem. Journ. 21 (1927), 576.

des Stahlkopfes war mit der Kohlensäurebombe, die zweite mit dem Manometer verbunden. Die dritte Bohrung trug ein parallel zur Rührwelle in den Reaktionsraum hineinragendes schmales Rohr, auf das ein Trichter aufgeschraubt war. Eine Siebplatte verschloß den Trichter. Auf dieser Siebplatte lag ein kreisrundes, passendes Stückchen Filtrierleinen, hierauf eine Platte aus gesintertem Jenaer Glas und darauf wieder ein gleiches Stückchen Filtrierleinen. Mit einem über den Trichter geschobenen und mit einer Wulst versehenen Metallring wurde diese Filtriervorrichtung an dem Filtrierkonus festgehalten. Die vierte Durchbohrung des Stahlkopfes gestattete drei Benutzungsmöglichkeiten: das Ablassen des Druckes nach dem Versuch, das Auffangen des bei der Reaktion entstehenden Gases oder das Einpressen eines zweiten Gases. Mit einer einzigen Überwurfmutter war der Stahlkopf an das Reaktionsgefäß gasdicht aufschraubbar; an der aus dem Stahlkopf herausragenden Rührwelle war eine Riemenscheibe befestigt. Zum Antrieb diente ein Elektromotor, der in geeigneter Weise mittels kräftiger Treibriemen mit der Rührwelle verbunden war. Dabei lief die Welle in einem auf den Stahlkopf aufgeschraubten Lager.

Das ganze Reaktionsgefäß war in ein mit Heißdampföl gefülltes Bad eingebaut. Alle Teile des Apparates waren auf einem eisernen Rahmen aufgeschraubt. Sämtliche mit der Reaktionsflüssigkeit in Berührung kommenden Metallteile, also Filtriervorrichtung, Rührwelle und Rührflügel waren aus reinstem Nickel (Vereinigte Deutsche Nickelwerke, Schwerte i. W.), die übrigen wichtigeren Teile, das Reaktionsgefäß und der Stahlkopf samt Überwurfmutter aus nichtrostendem KRUPP'schen V 2 A-Stahl hergestellt. Einen Becher aus Reinnickel, den wir als eigentliches Reaktionsgefäß benutzen wollten, um eine Beeinflussung der Versuche, wie sie bei der Beschreibung der Versuche diskutiert wird, zu vermeiden, konnte eine von uns beauftragte Firma nicht herstellen. An seiner Stelle verwendeten wir einen in das ursprüngliche stählerne Reaktionsgefäß hineingesetzten Becher aus Aluminium. Der Rührer machte in der Minute 315 Umdrehungen.

Beschreibung der Versuche.

Unter den jeweils oben angegebenen Bedingungen wurde immer 2 g metallisches Nickel (Metallochemische Fabrik A.-G. Berlin) mit 500 cm³ Wasser der Einwirkung der Kohlensäure unterworfen.

Die Korngröße des angewandten Nickelpulvers wurde annäherungsweise mikroskopisch gemessen. Auf einer geteilten und

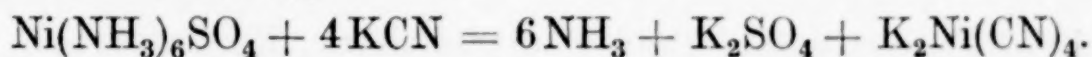
durch ein Objektmikrometer geeichten Zählplatte wurde durch Auszählen die durchschnittliche Kantenlänge bzw. die Fläche eines Metallkornes bestimmt. Diese schwankte zwischen 0,002 und 0,0008 mm² im Mittel. Wegen der großen Verschiedenheit der Metallkörner ist diese Messung natürlich nur von geringer Genauigkeit. Die Messung der mittleren Korngröße eines Metallpulvers stellt, wie schon H. v. EULER¹⁾ und FAHLANDER²⁾ hervorgehoben haben, eine sehr schwierige Aufgabe dar, zumal wenn das Pulver ein Metall oder Metalloxyd ist, das sehr leicht Aggregate bildet.

Nach Beendigung des Versuches wurde immer die entstandene Nickelbicarbonatlösung mittels der eingebauten Filtriervorrichtung unter möglicher Konstanthaltung des Druckes in ein trockenes Kölbchen filtriert.

Die Analysen.

Die Bestimmung des in den bei den Versuchen erhaltenen Lösungen befindlichen Nickelsalzes geschah anfänglich in den später verworfenen Vorversuchen über die Einwirkung von Kohlensäure unter hohem Druck auf metallisches Nickel nach einer von T. MOORE³⁾ angegebenen titrimetrischen Methode. Da die Ergebnisse durch Vergleich mit den üblichen quantitativ-gravimetrischen Methoden nachgeprüft wurden und so eine Beurteilung der Genauigkeit der Titration möglich ist, sei die angewandte Modifikation der Bestimmung hier beschrieben und die Analysen zum Vergleich angeführt.

Nickelammoniumsulfat reagiert mit KCN unter Bildung des komplexen K₂Ni(CN)₄:



Da diese Reaktion rascher als die analoge Komplexsalzbildung mit Silberhalogenid (AgJ) verläuft, kann man mit KCN-Lösung von bekanntem Gehalt unter Zusatz von Jodsilber als Indikator ammoniakalische Nickelsalzlösungen titrieren.

Nach dem Ansäuern der Nickelbicarbonatlösungen mit konzentrierter Schwefelsäure und dem Versetzen mit Ammoniak färbten sich die Lösungen, deren Nickelgehalt durch qualitative Prüfung mit ammoniakalischer Dimethylglyoximlösung festgestellt wurde, deutlich blau. Das bei der nun folgenden Titration als Indikator dienende Jodsilber wurde in der Lösung selbst hergestellt. Es wurde ein Über-

¹⁾ H. v. EULER, Z. Elektrochem. **29** (1922), 1.

²⁾ FAHLANDER, Z. phys. Chem. **100** (1922), 179.

³⁾ T. MOORE, Chem. News **72** (1895), 92.

schuß von einer Kaliumjodidlösung zu der zu analysierenden Flüssigkeit gegeben und Silbernitratlösung von bekanntem Titer zufließen gelassen. Die Trübung der Lösung durch das in feiner Verteilung vorhandene Jodsilber war deutlich erkennbar und verschwand bei genügendem Zusatz der eingestellten KCN-Lösung, nachdem zuerst die Blaufärbung des Nickelamminkomplexes verschwunden war. Aus der Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter der KCN-Lösung, von der die dem zugesetzten AgNO_3 äquivalente Menge KCN abgezogen wurde, errechnete sich die vorhandene Nickelmenge.

Zur Prüfung der Methode wurden anfangs auch einige gravimetrische Analysen anderer Teile der Lösungen gemacht, wobei sich zeigte, daß die Methode zwar anwendbar, aber wegen eines konstanten additiven Fehlers besser zugunsten der in Aussicht genommenen und später ausschließlich angewandten elektrolytischen Abscheidung und Bestimmung des Nickels zu verlassen war. Das Jodsilber ballte sich nämlich bei dem bei Titrationen unumgänglich nötigen Schütteln zusammen, so daß die lösende Wirkung des KCN nicht in exakter Weise erfolgen konnte, einen Mehrverbrauch an KCN verursachte und damit einen höheren Nickelgehalt vortäuschte. Die in der Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnisse sind bei den orientierenden Vorversuchen erhalten worden. Die Kaliumcyanidlösung befand sich in einer mit Vorratsflasche verbundenen und durch Natronkalkröhrchen gegen CO_2 geschützten Bürette und enthielt 13,46 g KCN im Liter. Die in der Tabelle angegebenen Kubikzentimeter verbrauchter Lösung sind bereits um den der zur Erzeugung des als Indikator dienenden Jodsilbers zugesetzten Menge Silbernitrat äquivalenten Betrag vermindert. Es entsprach 1 cm³ KCN-Lösung 0,0031 g Nickel. Der Titer der Lösung wurde mit frisch umkristallisiertem und zwischen Filtrierpapier getrocknetem reinstem Nickelsulfat bestimmt.

Die bei den Versuchen erhaltenen Lösungen wurden nach der Filtration zur Zerstörung des Bicarbonats bzw. Entfernung der Kohlensäure mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und dann ammoniakalisch gemacht durch Zusatz von immer der gleichen Menge Ammoniak (10 cm³ 10%iges). Von der 40 g Kaliumjodid im Liter enthaltenden Lösung wurden dann 5 cm³ zugegeben und endlich aus einer Bürette 3 cm³ der 5,8500 g AgNO_3 enthaltenden Lösung zufließen gelassen.

Gleich die ersten Versuche (Nr. 1—3) mußten verworfen werden, und zwar aus folgendem Grund. Das Reaktionsgefäß bestand zu-

erst aus Stahl. Da die Oberfläche des aus nichtrostendem KRUPP-schen V 2 A-Stahl hergestellten Gefäßes gegen die Oberfläche des fein gepulverten Nickels sehr klein war, stand eine erhebliche Beeinflussung der Löslichkeit des Nickels nicht zu befürchten. Wider

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Std.	Lösung ccm	titrimetrisch			gravimetrisch	
			ccm KCN	g Ni	g Ni/l	ccm Lösung	g Ni/l
1	2	100	1,66	0,0052	0,0520		
2	4	100	2,34	0,0073	0,0730		
3	7	100	3,36	0,0103	0,1030	250	0,0880
4	1	100	1,66	0,0052	0,0510		
5	2	100	2,46	0,0075	0,0750	250	0,0680
6	3	100	3,00	0,0093	0,0930		
6	3	100	3,02	0,0093	0,0930		
7	4	100	3,42	0,0106	0,1060		
7	4	100	3,40	0,0106	0,1060		
8	5	100	3,39	0,0120	0,1200	250	0,1040
8	5	50	1,98	0,0061	0,1220		
9	6	100	4,45	0,0136	0,1360	250	0,1224
9	6	50	2,24	0,0069	0,1380		
10	7	100	5,00	0,0155	0,1550	200	0,1404
10	7	100	4,94	0,0153	0,1530		
11	8	100	5,82	0,0180	0,1800	200	0,1680
11	8	100	5,75	0,0178	0,1780		

Erwarten zeigten die bei den ersten Versuchen erhaltenen Lösungen eine schon qualitativ als unverhältnismäßig stark zu bezeichnende Reaktion auf Eisen. Auch war die Menge des in Lösung gegangenen Nickels, wie es sich bei nachträglichem Vergleich herausstellte, kleiner als die später bei den reinen Versuchen erhaltene. Das Nickel, welches ja ein um etwa 0,24 Volt edleres Potential hat als das Eisen, hatte an jeder Stelle, wo ein kleines Körnchen die Wandung des stählernen Gefäßes berührte, als Ableitungselektrode gewirkt, d. h. an jeder Stelle, wo ein Nickelkorn mit dem Eisen in Berührung kam, entstand ein Lokalelement. Eisen ging in Lösung und verursachte außerdem eine Entladung, also eine Ausfällung von bereits gelöstem Nickel.

Dieser Umstand zwang nun zu der obenerwähnten Anfertigung der mit der Reaktionsflüssigkeit in Berührung kommenden Teile des Apparates aus reinstem Nickel. An Stelle des nicht erhältlichen Bechers aus Reinnickel wurde ein solcher aus reinem Aluminium angewandt, der sich nach einigem Behandeln mit CO₂-haltigem Wasser unter Druck als praktisch unangreifbar erwies, da er sich mit einer dünnen Oxydhaut überzogen hatte. Eine Bildung von Al₂(CO₃)₃ oder

$\text{Al}(\text{HCO}_3)_3$ war nicht festzustellen, ein weiterer Beweis, daß die Carbonate und Bicarbonate dreiwertiger Metalle nicht existenzfähig sind, nicht einmal bei den hier herrschenden, für die Bildung von primärem oder sekundärem Carbonat günstigen Bedingungen.

Die quantitative Bestimmung der in Lösung befindlichen Nickelmenge wurde bei den für die Kurven ausgewerteten Versuchen ausschließlich elektrolytisch ausgeführt. Sie verdiente nicht nur wegen der größeren Mengen, die analysiert werden konnten, sondern vor allem wegen der vorzüglichen Genauigkeit gegenüber der Titration mit KCN den Vorzug.

Beschreibung des Fensterapparates.

Die Versuche zur Darstellung festen Nickelbicarbonats und des kristallisierten NiCO_3 , sowie zur Bestimmung der pH der Kohlensäure unter Druck wurden in einem nach unseren Angaben gebauten Apparat ausgeführt, dessen Konstruktion in folgendem kurz beschrieben werden soll.

Ein dem oben für die Versuche über die Löslichkeit des Nickels in Kohlensäure unter Druck ähnliches Stahlgefäß, das in analoger Weise mit einem durchbohrten Stahlkopf verschlossen werden konnte und durch dessen hier einzige zentrische Bohrung mit einem Ventil Gas eingepreßt werden konnte, war seitlich in zwei gegenüberliegenden eingeprägten 12 mm breiten Schlitten versehen. Das Ventil konnte mit einem dünnen Kupferrohr, das durch ein T-Stück mit einem Manometer in Verbindung stand und so eine dauernde Kontrolle des in dem Apparat herrschenden Druckes gestattete, an die Kohlensäurebombe angeschlossen werden. Im Innern des Gefäßes befand sich ein genau passendes Glasschälchen. In dem Boden dieses Schälchens, das die einzuengende Lösung aufnehmen sollte, war ein Glasstab eingeschmolzen, durch den eine Anzahl ähnlicher flacher und mit eingeschmolzenen Glasröhrchen zum Durchschieben durch den Glasstab versehener Glasschälchen geführt waren. Zu Beginn wurden diese Schälchen immer mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. In die seitlichen Schlitten waren genau passende starkwandige, vollkommen ungefärbte Glasfenster eingesetzt, die eine Beobachtung der Lösung, die eingengt wurde, oder auch die der Farbänderung der zugesetzten Indikatoren bei der Wasserstoffionenkonzentrationsbestimmung der Kohlensäure unter Druck gestatteten. Da die Abdichtung der Fenster, die durch Einlegen eines dünnen Streifchens Kautschuk ermöglicht war, nicht auf

längere Zeit hielt, wurden die späteren Versuche in einem anderen ähnlichen Gefäß ausgeführt, das an Stelle der Schlitzes zwei runde, gegenüberliegende Öffnungen hatte, in die entsprechende Glasfenster eingesetzt wurden. Die Abdichtung, die sich hier vorzüglich bewährte, wurde durch eingelegte dicke Gummiringe und Festpressen dieser Ringe in die entsprechend ausgefräste Öffnung mit Hilfe großer Hohlmuttern erreicht. Die Beleuchtung geschah durch eine Bogenlampe, deren Licht durch Mattglas durch die Glasfenster einfiel.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die Einwirkung von wäßriger Kohlensäure auf metallisches Nickel bei verschiedenen Drucken und Temperaturen eingehend untersucht; dabei zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Auflösung des Metalles von den beiden genannten Faktoren derart abhängig ist, daß für jede Temperatur und jeden Druck schließlich jeweils eine ganz bestimmte Konzentration an gelöstem Nickel erreicht wird.

Das Metall ging als Bicarbonat in Lösung. Dieses Nickelbicarbonat als festes Salz zu fassen gelang nicht, dagegen wurden an seiner Stelle zwei kristallisierte, genau definierte Carbonate, das NiCO_3 und das $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rein dargestellt.

Daß die Reaktion



umkehrbar ist, konnte auch für die Reaktion zwischen Nickel und Kohlensäure gezeigt werden.

Aus den Versuchen über die Löslichkeit von Nickel in Kohlensäure unter Druck konnte die Konzentration der bei 50 Atmosphären und Zimmertemperatur vorhandenen wahren Kohlensäure errechnet werden. Sie betrug

$$6,36 \cdot 10^{-3} \text{ Mole} = 0,386 \text{ g } \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ im Liter,}$$

was einer Erhöhung der Konzentration der wahren Kohlensäure auf das 24fache der Konzentration bei Atmosphärendruck entspricht. Um die Affinitätskonstante dieser Kohlensäure zu berechnen, wurde mit Hilfe von Indikatoren die Wasserstoffionenkonzentration in einem geeigneten Apparat bestimmt und zu

$$[\text{H}^+] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ (p}_\text{H} = 2,9)$$

gefunden. Daraus und aus der Konzentration an wahrer Kohlensäure ergibt sich die Affinitätskonstante bei Zimmertemperatur und 50 Atmosphären Druck zu

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 2,46 \cdot 10^{-4}.$$

Die bereits bekannte Affinitätskonstante bei Atmosphärendruck beträgt $4,0 \cdot 10^{-4}$. Trotzdem durch die Druckerhöhung die $[H^+]$ wie die Konzentration der wahren Kohlensäure sich vergrößert, ist die Affinitätskonstante kleiner als bei Atmosphärendruck, was davon herrührt, daß sich das Verhältnis von dissoziierter Säure zu dem nicht zerfallenen Anteil zugunsten der undissoziierten Säure verschoben hat. Für den Dissoziationsgrad dieser Säure wurde nämlich der Wert $\alpha = 0,196$ ermittelt. Vergleicht man dies Ergebnis mit dem Dissoziationsgrad der Kohlensäure bei Atmosphärendruck ($\alpha = 0,91$), so zeigt sich ein Sinken des Zerfallsgrades auf den 4,6. Teil.

Heidelberg, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1930.

Über die Struktur des Strontiumchlorid-Hexahydrats.

Von Z. HERRMANN.

In der Arbeit „Die spezifischen Wärmen, Bildungswärmen und Zersetzungsdrucke der Strontiumhalogenidhydrate“¹⁾ haben HÜTTIG und SLONIM diese thermochemisch und thermodynamisch behandelt. Ihre Studien waren mir Anregung die Strukturen der Hexahydrate der Erdalkalihalogenide zu bestimmen und das Verhalten der Hydrate beim Übergang zu Dihydraten und schließlich zu Oxyden strukturell zu behandeln. In der Folge sollen zuerst die Strukturen der Hexahydrate der Strontium- und Calciumhalogenide beschrieben werden.

Das Strontiumchlorid-Hexahydrat kristallisiert hexagonal rhomboedrisch. Das Achsenverhältnis wurde von A. EPPLER²⁾ $a:c = 1:0,51504$ bestimmt. Das Salz kristallisiert leicht aus Wasser in dünnen Nadeln, die bis 10 cm Länge haben, bei einer Dicke von nur 1–2 mm. Bei 115° schmilzt es in seinem Kristallwasser. Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen nach der Basis 001. Das spezifische Gewicht ist nach EPPLER bei 15½° C zu 1,961 von SLONIM zu 1,931 angegeben.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde das Drehkristallverfahren angewendet und es wurden Drehdiagramme um [001] um [100] und um [010] orthohexagonal angefertigt.

Aus den Röntgenogrammen wurden die Identitätsperioden auf der c , a (hexagonal) und b (orthohexagonal) Richtung mit Hilfe der POLANYI'schen Schichtlinienbeziehung

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{2e}{2r}; \quad J = \frac{n\lambda}{\sin \mu}$$

berechnet. In dieser Gleichung bedeutet μ den Winkel zwischen Primärstrahlung und abgelenkten Strahlen, e den Abstand der Schichtlinien vom Äquator, r den Kameraradius = 34 mm, λ die

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. CH. SLONIM, „Die spezifischen Wärmen, Bildungswärmen und Zersetzungsdrucke der Strontiumhalogenidhydrate“, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 65.

²⁾ A. EPPLER, Z. f. Kristallogr. **1899**, S. 129.

Wellenlänge $1,541 \text{ \AA}$ (Cu-, $K\alpha$ -Strahlung) und n die Ordnung der Schichtlinien. Die gefundenen Werte sind aus den Tabellen 1, 2 und 3 zu ersehen.

Tabelle 1.

Drehdiagramm um $[100]$.

Nr.	$2e$	J	Mittelwert
1	12,52	7,897	7,906
2	28,75	7,909	
3	48,91	7,913	

Tabelle 2.

Drehdiagramm um $[001]$

Nr.	$2e$	J	Mittelwert
1	27,9	4,06	4,07
2	78	4,08	

Tabelle 3.

Drehdiagramm $[010]$.

Nr.	$2e$	J	Mittelwert
1	7,7	13,69	13,68
2	15,7	13,68	
3	24,4	13,68	
4	34,3	13,68	

Die Identitätsperioden des Elementarkörpers sind also $J_a = 7,906 \text{ \AA}$, $J_c = 4,07 \text{ \AA}$ und J_b (orthohexagonal) $= 13,68 \text{ \AA}$, aus denen sich in Übereinstimmung mit dem von EPPLER angegebenen Achsenverhältnis ein solches von $a:c = 1:0,5148$ berechnet. Aus der geometrischen Beziehung $b = a\sqrt{3}$ berechnet sich ein Wert für $b = 13,69$, der mit dem aus dem Drehdiagramm erhaltenen vollkommen übereinstimmt.

Aus den gefundenen Identitätsabständen, dem Molekulargewicht des Strontiumchlorid-Hexahydrats $= 266,52$ und seinem spezifischen Gewicht berechnet sich das Volumen der Hexagonalelementarzelle

$$v = 220 \text{ \AA}^3$$

und das Volumen der orthohexagonalen Zelle aus den entsprechenden Identitätsabständen

$$v = 440 \text{ \AA}^3.$$

Im Elementarkörper befinden sich demnach Moleküle

$$z = 1$$

und im orthohexagonalen Grundkörper ist demnach die Anzahl der Moleküle

$$z = 2.$$

Hieraus berechnet sich eine Dichte $d = 1,985$. Die Drehdiagramme wurden mit Hilfe der hexagonalen Form

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right]$$

und der orthohexagonalen quadratischen Form

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

durchindiziert. Die Indizes wurden sämtlich in orthohexagonaler Form angegeben. Alle Reflexionen ließen sich durch ganzzahlige Indices wiedergeben. Die Reflexionen, die von der $K\beta$ -Strahlung herrühren, wurden eliminiert.

Tabelle 4.

Drehdiagramm um [001]: Äquator. Schichtlinienbedingung $l = 0$

2θ	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	Indices	Intensität
16,8	00123	00113	200	schwach
27,2	00395	00380	310	stark
30,8	00509	00506	400	schwach
42	00893	00927	510	mittel
48	0119	0113	600	schwach
52	0155	0151	620	„
57,8	0170	0164	710	stark
64,7	0209	0199	800	mittel
70,7	0247	0240	820	„
74,6	0272	0266	910	stark
82,2	0322	0316	10,00	mittel
86	0349	0341	9,3,0	stark
87,8	0362	0355	10,2,0	mittel
90,3	0399	0392	11,1,0	„
101,8	0463	0455	12,0,0	stark
106,9	0468	0494	11,3,0	„
113,8	0551	0551	13,1,0	mittel
122,4	0613	0607	12,4,0	stark
128,5	0879	0879	15,1,0	schwach
129,5	0789	0789	14,4,0	„

Tabelle 5.

Drehdiagramm um [001] Schichtlinienbedingung $l = 1$.

2θ	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	Indices	Intensität
16,4	00487	00477	201	stark
28,4	00770	00760	311	schwach
32,7	0110	0111	511	stark
43,2	0128	0127	621	„
49,4	0154	0149	601	schwach
49,5	0203	0201	711	stark
66,5	0235	0238	801	mittel
73	0254	0252	821	stark
77	0303	0301	911	sehr stark
85	0354	0352	10,0,1	mittel
89	0380	0377	931	„
91	0393	0390	10,2,1	stark
96,5	0430	0428	11,1,1	„
107,5	0504	0491	12,0,1	„
111	0529	0529	12,2,1	schwach
118,5	0579	0579	13,1,1	stark
130	0655	0654	14,0,1	„
136	0692	0692	14,2,1	„

Tabelle 6.

Drehdiagramm um [100]. Schichtlinienbedingung $l = 0$.

2ϵ	$\sin^2 \vartheta$ ber.	$\sin^2 \vartheta$ gef.	Indices	Intensität
31	00506	00509	220	schwach
42	00863	00900	221	mittel
48	0119	0114	330	„
53,8	0149	0148	331	stark
56,2	0155	0161	112	mittel
72,2	0256	0259	332	„
85	0335	0342	113	stark
90,4	0382	0382	223	mittel
103	0464	0463	552	stark
119	0571	0569	004	„
130	0656	0668	771	mittel
146	0763	0763	772	„

Tabelle 7.

Drehdiagramm um [100]. Schichtlinienbedingung $l = 1$.

36,4	00736	00752	311	mittel
54,9	0164	0160	530	stark
75	0265	0273	640	„
84	0332	0338	203	„
88	0360	0367	313	„
95,5	0427	0427	711	„
119,3	0585	0585	204	„
122,2	0611	0611	314	schwach
129,5	0661	0660	424	mittel
134,2	0687	0692	862	„

Tabelle 8.

Drehdiagramm um 010; Äquator. Schichtlinienbedingung $l = 0$.

26,7	00380	00380	200	stark
38,8	00738	00740	201	schwach
54,7	0143	0153	002	stark
80	0295	0292	402	schwach
85	0337	0342	600	stark
90,2	0373	0377	601	mittel
105,3	0488	0482	602	„
122	0610	0613	404	„
130	0667	0665	603	schwach
142,5	0750	0751	802	„

Nach EPPLER ist die Kristallklasse des Strontiumchlorid-Hexahydrats hexagonal rhomboedrisch. In dieser Klasse kommen 2 Raumgruppen vor und zwar C_{3i}^1 und C_{3i}^2 . Maßgebend für die Wahl der Raumgruppe sind die Auslöschungen der Reflexionen. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, wird die Rhomboederbedingung nicht erfüllt. Um alle Atome unterbringen zu können, muß nach der Formel $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wenn die Zähligkeit der Punktlagen auf das orthohexagonale Elementarparallelepiped bezogen wird, in der

gesuchten Raumgruppe eine 2-, 4-, 6- und 12-zählige Punktlage vorhanden sein. Raumgruppe, die allen erwähnten Anforderungen genügt und für das Strontiumchlorid-Hexahydrat daher ausgewählt wurde, ist C_{3i} . Es befindet sich das Strontium als Konstitutionspunkt in einer 2 zähligen Lage ohne Freiheitsgrad, der Eigensymmetrie C_{3i} und den Koordinaten 000 oder $00\frac{1}{2}$.

Die Chloratome befinden sich in einer 4 zähligen Lage mit einem Freiheitsgrad, der Eigensymmetrie C_3 und den Koordinaten

$$\begin{array}{l} 00u \\ 00\bar{u} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u \\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u. \end{array}$$

Die Koordinatenlage $00u$ und $00, \bar{u}$ ist aus Gründen der Größenordnung der Radien des Strontium- und Chlorions unzulässig. Nach GOLDSCHMIDT betragen die Ionenradien

$$\begin{array}{ll} \text{Cl} & . . . 1,81 \text{ \AA} \\ \text{Sr} & . . . 1,27 \text{ \AA}. \end{array}$$

Der minimalste Identitätsabstand auf der c -Achse müßte in dem Falle 6,16 Å sein. Die Kantenlänge der Elementarzelle in der c -Achse beträgt nach der Messung nur 4,07 Å, daher ist nur die Punktlage

$$\begin{array}{l} \frac{1}{2}, \frac{2}{3}u \\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}u \end{array}$$

anzunehmen.

Für die Sauerstoffatome gibt es 3 Lagemöglichkeiten: Entweder 2 6 zählige mit der Eigensymmetrie C_i , ohne Freiheitsgrad und den Koordinaten

$$\begin{array}{lll} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{lll} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{array}$$

zweitens eine 6 zählige Lage ohne Freiheitsgrad und der Eigensymmetrie C_i und einer Reihe von den eben genannten Koordinaten, eine 4 zählige mit einem Freiheitsgrad und der Eigensymmetrie C_3 und den Koordinaten

$$\begin{array}{l} 00u \\ 00\bar{u} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \frac{1}{2}, \frac{2}{3}u \\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}\bar{u} \end{array}$$

und schließlich eine 2 zählige Lage ohne Freiheitsgrad, der Eigensymmetrie C_{3i} und den Koordinaten

$$000 \quad \text{oder} \quad 00\frac{1}{2}.$$

Eine dritte Möglichkeit der Sauerstoffatomlagen wäre eine 12 zählige Lage mit 3 Freiheitsgraden, der Eigensymmetrie C_1 und den Koordinaten

$$\begin{array}{lll}
 x, & y, & z \\
 \bar{x}, & \bar{y}, & \bar{z}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{lll}
 y-x, & \bar{x}, & z \\
 x-y, & x, & \bar{z}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{lll}
 \bar{y}, & x-y, & z \\
 y, & y-x, & \bar{z}.
 \end{array}$$

In der Literatur sind außer des Strontiumchlorid-Hexahydrats noch seine Entwässerungsprodukte das Di- und Mono-Hydrat bekannt. Vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, kann man keiner der Sauerstoffatomlagen einen Vorzug geben und eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen fällen. Beim Austritt der ersten Moleküle bzw. des ersten Moleküls Wasser tritt wahrscheinlich eine strukturelle Umlagerung ein, die die Abgabe weiterer Moleküle Wasser und den Übergang zum Di-Hydrat ermöglicht.

Die Wasserstoffatome nehmen zweimal 12 zählige Lage mit 3 Freiheitsgraden, der Eigensymmetrie C_1 und die erwähnten allgemeinen Koordinaten, wie sie bei Sauerstoff angeführt sind, an.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Drehkristallaufnahmen um [001] [010] und [100] wurden die Identitätsperioden des Strontiumchlorid-Hexahydrats bestimmt. Als Kantenlängen der orthohexagonalen Elementarzelle wurden

$$a = 7,906 \text{ \AA}, \quad c = 4,07 \text{ \AA}, \quad b = 13,68 \text{ \AA}$$

gefunden. Die Raumgruppe des Strontiumchlorid-Hexahydrats ist C_{3i}^1 . In der orthohexagonalen Grundzelle sind 2 Moleküle enthalten.

Prag, Röntgenabteilung des Institutes für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1930.

Die Oxydation und Photooxydation von Alkali- und Ammoniumrhodanid.

Von B. S. SHARMA¹⁾.

KLASON²⁾ beschrieb die Oxydation von Ammoniumrhodanid folgendermaßen:

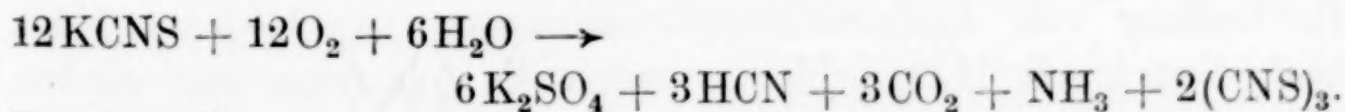


GOPPELSRÖDER³⁾ fand, daß durch elektrolytische Oxydation von Kaliumrhodanidlösungen Perthiocyansäure, $\text{C}_3\text{HN}_3\text{S}_3$, entsteht, und gab gleichzeitig an, daß A. LIDOW denselben Stoff durch Elektrolyse von Ammoniumrhodanid erhalten hatte.

Nach PAWLEWSKY⁴⁾ wird $\text{C}_3\text{HN}_3\text{S}_3$ gebildet durch Oxydation von Kaliumrhodanidlösungen mit Persulfat.

RICHTER⁵⁾ sagt, daß bei der Einwirkung von H_2O_2 , Salpetersäure, Halogenen oder Persulfaten auf Rhodanide Pseudocyansulfid entsteht, welches ein Gemisch verschiedener Stoffe ist. Weiter liefern Cyan- oder Pseudocyansulfid bei der Behandlung mit Wasser oder Alkalien $\text{C}_8\text{N}_8\text{S}_7\text{H}_6\text{O}$ und $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_4\text{S}_2\text{O}$, so daß der Niederschlag, welcher sich bei der Oxydation von Rhodaniden in wäßrigen Lösungen bildet, entweder diesen Stoffen oder einem Gemisch derselben entsprechen sollte.

DOMENICO GANASSINI⁶⁾ untersuchte die Photooxydation der Lösungen von Kaliumrhodanid und fand, daß unter dem Einfluß des Sonnenlichtes die wäßrigen Lösungen durch Sauerstoff oxydiert wurden, wobei Pseudocyansulfid, $\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3$, ausfiel. Die Reaktion wird durch die folgende Gleichung dargestellt:



¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ KLASON, Journ. prakt. Chem. (2) **37** (1887), 57.

³⁾ GOPPELSRÖDER, Journ. chem. Soc. Abstr. **48** (1885), 107.

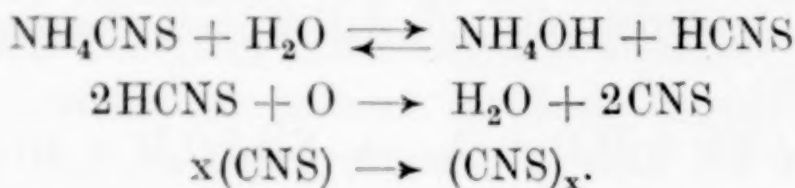
⁴⁾ PAWLEWSKY, Ber. **33** (1903), 164.

⁵⁾ RICHTER, Org. Chemie.

⁶⁾ D. GANASSINI, Boll. chim. farm. **58** (1919), 457; Journ. chem. Soc. Abstr. 1920, I, 223.

Als Grenzwerte der Konzentrationen bei der Photooxydation wurden festgestellt 50% im Sommer und 10% im Winter. Es ergab sich auch, daß reinere Präparate von Kaliumrhodanid, insbesondere die von Ferrosalzen freien, bei der Reaktion empfindlicher waren als die weniger reinen Präparate.

BHATNAGAR und andere¹⁾ fanden, daß der Niederschlag, der sich bei der Oxydation von Ammoniumrhodanid mit H_2O_2 und bei der Photooxydation bildet, $(\text{CNS})_x$ war. Die Reaktion kann folgendermaßen dargestellt werden:



Am meisten Niederschlag bildete sich in 5,13-n-Lösung.

Für die von den verschiedenen Forschern hergestellten Niederschläge berechnen sich die folgenden Prozentgehalte:

Tabelle 1.

	$\text{C}_3\text{HN}_3\text{S}_3$	$\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3$ oder $(\text{CNS})_x$	$\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_4\text{S}_2\text{O}$	$\text{C}_8\text{N}_8\text{S}_7\text{H}_6\text{O}$
C	20,6	20,7	20,45	21,03
N	24,0	24,13	31,8	24,7
S	54,8	55,17	36,3	49,3
H	0,6	—	2,2	1,32
O	—	—	9,6	3,52

Die Oxydation und Photooxydation von Ammoniumrhodanid ist untersucht worden, wobei sich ergab, daß die Niederschläge Gemische wechselnder Zusammensetzung zu sein scheinen.

Versuche.

Oxydation von Ammoniumrhodanid durch H_2O_2 -Lösungen.

Für die Zusammensetzung der Niederschläge, die man durch Behandlung von Ammoniumrhodanidlösungen verschiedener Konzentrationen mit H_2O_2 erhielt, wurden die folgenden wechselnden Werte gefunden:

Tabelle 2.

C	H	N	S
19,6—20,5	1,1—2,6	27	47,9—48,9

¹⁾ BHATNAGAR u. a., Journ. Indian. chem. Soc. 4 (1927), 229.

Bei der Verbrennung hinterließen die Niederschläge einen geringen Rückstand, vornehmlich von Eisenoxyd.

Photooxydation der Lösungen von Ammoniumrhodanid.

Die geeignete Konzentration für die Bildung des Niederschlages.

Es wurde gefunden, daß die Maximalausbeuten bei der photochemischen Zersetzung erhalten wurden mit einer Lösung von etwa 44%.

Einfluß von Eisen auf die Bildung des Niederschlages.

Wenn Spuren von Eisen ausgeschlossen sind, so wird die Photooxydation schwierig, weil sie durch Eisenspuren befördert wird; wenn aber der Eisengehalt über eine gewisse Grenze hinausgeht, so schädigt er gleichfalls die Bildung des Niederschlages.

Einfluß von Licht und Luft auf die Bildung des Niederschlages.

Die Bildung des Niederschlages wird nicht beschleunigt durch direkte Bestrahlung mit Sonnenlicht in flachen Schalen oder durch Durchleiten von Luft oder wenn man eine große Fläche der Lösung der vereinigten Wirkung von Licht und Luft aussetzt.

Der Niederschlag wurde erhalten durch Bestrahlung einer 44%igen Ammoniumrhodanidlösung in 100 Reagenzgläsern. Der gesammelte Niederschlag aus diesen Gläsern lieferte bei der Verbrennung die folgenden Ergebnisse:

Tabelle 3.

C	H	N	S
21,85—22,4	1,4—2,4	24	35,0—40,0

Von anderen Zersetzungsprodukten wurden gefunden Schwefelsäure und Cyanwasserstoffsäure; der Ammoniakgehalt der Lösungen war gleichfalls etwas erhöht.

Es wurden Lösungen von Kaliumcyanid in verschiedenen Konzentrationen in mehreren kleinen Reagenzrohren gleichzeitig bestrahlt, wobei man schließlich die Bildung eines Niederschlages beobachtete.

Besprechung

Die von KLASON beschriebene Reaktion scheint eine der ersten Stufen der Oxydation von Rhodaniden zu sein.

Eine Betrachtung der Tabelle 1 zeigt, daß die Niederschläge einander sehr ähneln, und aus den Tabellen 2 und 3 folgt, daß die untersuchten Niederschläge Gemische verschiedener Zusammensetzung sind und die von RICHTER geäußerte Ansicht stützen.

Die Konzentrationen der benutzten Lösungen scheinen für die Natur des Niederschlages ausschlaggebend zu sein. Im Lichte der beobachteten Tatsachen läßt sich die Untersuchung von GANASSINI dahin deuten, daß seine reinen Proben Spuren von Eisen enthielten und die weniger reinen Proben so viel Eisen, daß eine Behinderung in der Bildung des Niederschlages eintrat.

Das Ausbleiben der Niederschlagsbildung, als man große Oberflächen der vereinigten Wirkung von Licht und Luft aussetzte, mag darauf zurückzuführen sein, daß in dem Gemisch mehr Eisen vorhanden war, als zur Bildung des Niederschlages erforderlich ist.

Das schließliche Auftreten des Niederschlages in der Lösung von Kaliumrhodanid zeigt, daß die Photooxydation hauptsächlich bedingt ist durch die Aktivität des als Verunreinigung vorhandenen Eisens.

Zusammenfassung.

1. Die Niederschläge, welche man erhält durch Oxydation und Photooxydation von Ammoniumrhodanid, sind Gemische verschiedener Zusammensetzung, welche abhängig ist:

- a) von der Stärke der benutzten Lösung und
- b) von der Menge des als Verunreinigung vorhandenen Eisens.

2. Bei der Photooxydation scheinen Spuren von Eisen hauptsächlich für die Bildung des Niederschlages maßgebend zu sein.

3. Wenn mehr als eine bestimmte Menge Eisen in der Lösung vorhanden ist, so schädigt sie die Bildung des Niederschlages.

Die Untersuchung ist ausgeführt worden in Government College Chemical Laboratory, Lahore. Herrn Dr. H. B. DUNNICLIFF möchte ich für sein Interesse an der Arbeit danken.

Lahore (Indien).

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1929.

Über die Konstitution der Platintetramminsalze.

Von A. HANTZSCH und F. ROSENBLATT.

Mit 6 Figuren im Text.

In dieser Arbeit wird nachgewiesen, daß die Platintetramminsalze, deren bekanntester Vertreter das erste REISET'sche Salz $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ist, Pseudosalze mit sechs unmittelbar an das zentrale Platin gebundenen Gruppen sind. Das obige Salz ist also kein echtes Salz mit ionogen gebundenem Chlor $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, sondern ein Pseudosalz mit innerkomplex gebundenem Chlor $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$. Diese Pseudosalze sind allerdings sehr instabil; denn sie werden nur von indifferenten Lösungsmitteln, wie Chloroform und Äther, unverändert gelöst; dagegen verdrängen Wasser, Alkohol und ähnliche Lösungsmittel die Chloratome bzw. die entsprechenden negativen Reste aus der unmittelbaren Bindung am Platin in die äußere Sphäre, setzen sich selbst an deren Stelle und verwandeln dadurch das betreffende Pseudosalz in ein solvatisiertes echtes Salz. Bei der Lösung des REISET'schen Salzes in Wasser vollzieht sich also folgende chemische Reaktion:

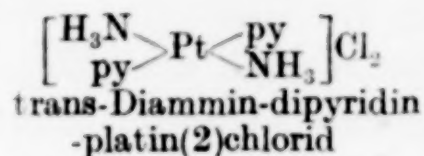
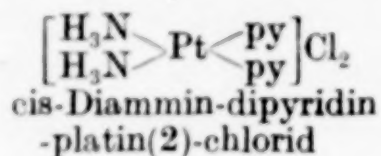


Dieser Reaktionsverlauf wird durch die optische Untersuchung und durch seine Abhängigkeit von der Art des Lösungsmittels nachgewiesen.

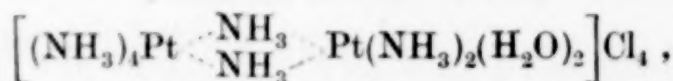
Den Anlaß zu dieser Arbeit gaben die zahlreichen grundsätzlich verschiedenen Anschauungen, die in der letzten Zeit über die Konstitution dieser Verbindungsklasse geäußert worden sind. Darauf muß zunächst kurz eingegangen werden.

Fast 30 Jahre lang haben ALFRED WERNERS Arbeiten die theoretische Grundlage für zahlreiche wertvolle experimentelle Untersuchungen gebildet. Danach ist das Platin in den Platintetramminsalzen wegen ihrer sehr großen Leitfähigkeit in Wasser koordinativ 4-wertig und ihr Kation im Gegensatz zu anderen koordinativ 4-wertigen Verbindungen nicht tetraedrisch, sondern plan konfiguriert, weil die Salze mit je zwei verschiedenen Amminen, wie z. B.

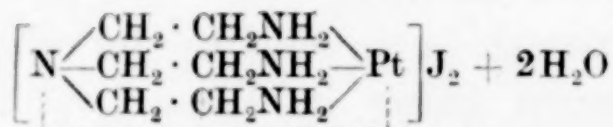
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2]\text{Cl}_2$ in zwei isomeren Formen existieren. Diese sollen also folgende Konfiguration besitzen:



Im Gegensatz zu diesem einfachen planen Bau formuliert H. REIHLEN¹⁾ das REISET'sche erste Chlorid zweikernig als unsymmetrisches Diaquo-octammin-di-platin(2)-tetrachlorid,



wonach also das bei vielen dieser Salze auftretende Molekül Wasser zum Kation gehören soll. Diese Formulierung stützt sich fast nur auf die Dimolarität von trans-Dichloro-diammin-platin im flüssigen Ammoniak und ist dadurch erledigt, daß diese Verbindung nach unseren Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol monomolar ist²⁾. Aber REIHLEN faßt auch andere ähnliche Platintetramminsalze, falls sie kein oder nur sehr lockeres „Kristallwasser“ besitzen, ebenso wie WERNER als echte Tetramminsalze auf, hält sie aber im Gegensatz zu A. WERNER nicht für plan, sondern für tetraedrisch konfiguriert, und zwar vor allem deshalb, weil für das β, β', β'' -Triammin-triäthylaminplatin(2)-jodid,



die plane Konfiguration des Kations gemäß nebenstehender Fig. 1, in der durch die Bogen die Äthylenbrücken angedeutet werden,

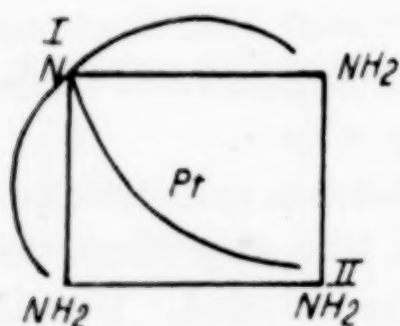


Fig. 1.

sehr unwahrscheinlich ist, denn dann müßten die beiden Stickstoffatome N^{I} und N^{II} , obwohl sie durch Äthylenbrücken miteinander verbunden sind, sich in Transstellung befinden, was bekanntlich allen sonstigen Erfahrungen widerspricht und hier um so unwahrscheinlicher ist, als das Atom N^{I} einem tertiären aliphatischen Amine zugehört und

darum ganz sicher nur unter besonders günstigen Umständen sich koordinativ binden wird³⁾.

¹⁾ H. REIHLEN, Ann. 448 (1926), 312.

²⁾ HANTZSCH, Ber. 59 (1926), 2761.

³⁾ Schon hier sei darauf hingewiesen, daß dieses merkwürdige Salz, da nach unseren Untersuchungen alle Platintetramminsalze Pseudosalze mit 6 inner-

Von einem ganz anderen Gesichtspunkte aus hat auch A. HANTZSCH¹⁾ die Platintetramminsalze für tetraedrisch gehalten, nämlich deshalb, weil sich die vier Ammoniakmoleküle wegen ihrer gleichartigen elektrischen Ladung abstoßen und darum möglichst weit voneinander entfernt lagern werden; dann müßten aber die Ammoniakgruppen sich nicht plan, sondern tetraedrisch um das zentrale Platinatom gruppieren. Aber auch gegen diese tetraedrische Konfiguration sprechen sehr gewichtige Tatsachen. Denn die Isomerie der zwei Chloride $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2\text{Cl}_2$ sind bei der Annahme eines symmetrischen Tetraeders nicht zu erklären. Man müßte also annehmen, daß die Ammine sich nach Fig. 2 unsymmetrisch in den Ecken eines Bisphenoids befinden, dessen Seiten a und b verschieden lang sind. Je nachdem dann im Kation $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2]^{++}$ die NH_3 -Moleküle um a oder um b voneinander entfernt wären, ergäben sich zwei verschiedene Salze. Aber die experimentell gesicherten nahen Beziehungen zu den Diamminplatinverbindungen einerseits und zu den Oxydationsprodukten, den Komplexsalzen von $\text{Pt}(4)$ andererseits wären dann nahezu unverständlich. Dies sei an einem Beispiel gezeigt: $\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ geht durch Aufnahme von Pyridin in $\text{cis-Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2\text{Cl}_2$ und dieses durch Oxydation in $\text{cis-[Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ über. Die gleiche Operation mit $\text{trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ergibt Verbindungen der gleichen Zusammensetzung, die aber nicht identisch,

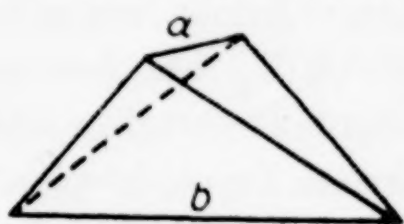
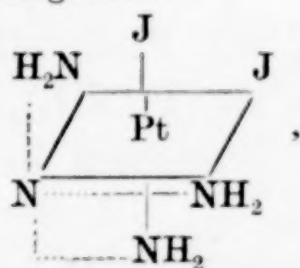
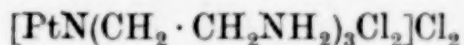


Fig. 2.

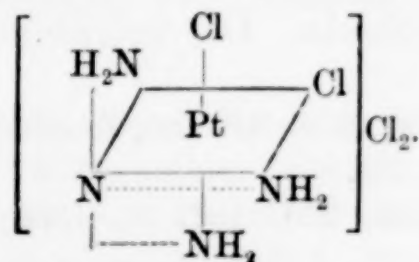
komplex und oktaedrisch angeordneten Gruppen sind, ganz normal ist. Denn dann ist es folgendermaßen konfiguriert



und entspricht in seinen Spannungsverhältnissen dem Chlorid



des vierwertigen Platins, dessen Kation zweifellos oktaedrisch ist:



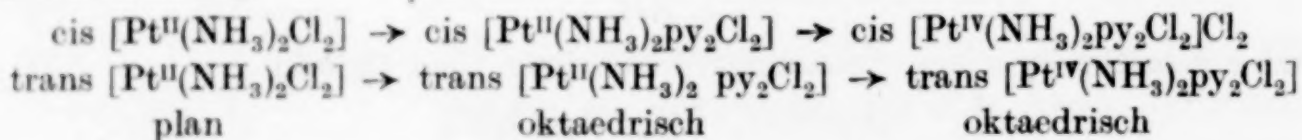
¹⁾ HANTZSCH, Ber. 59 (1926), 2761.

sondern isomer sind; die cis- und trans-Konfiguration bleibt also bei allen derartigen Reaktionen erhalten. Das wäre kaum zu verstehen, wenn man dabei einen Wechsel vom planen zum unsymmetrisch-tetraedrischen und dann zum oktaedrischen Bau annehmen wollte. Vielmehr kommt allen 3 Reaktionsstufen eine ähnliche Konfiguration zu. Diese Beziehungen gewinnen neuerdings um so mehr an Gewicht, als sich die Zusammenhänge zwischen Elektronenbau des Zentralatoms und Konfiguration als ziemlich eng zu erweisen scheinen¹⁾. Auch sie machen einen solchen Konfigurationswechsel sehr unwahrscheinlich. Gegen die tetraedrische Konfiguration spricht fernerhin, daß alle Spaltungsversuche in optische Isomere, die im Hinblick auf die tetraedrische Konfiguration versucht worden sind, ohne Erfolg waren²⁾. Endlich ist auch Kaliumtetrachloroplatat, $[\text{PtCl}_4]\text{K}_2$, bei dem sich die vier elektrisch gleichartigen Chloratome ebenfalls abstoßen und tetraedrisch lagern müßten, zum mindesten im festen Zustande plan gebaut, wie DICKINSON röntgenographisch bewiesen hat³⁾. Mancherlei teils recht schwerwiegende Gründe sprechen also ebenso gegen die tetraedrische bzw. bisphenoidische, wie gegen die plane Konfiguration. Damit wären die Konfigurationsmöglichkeiten aber erschöpft, wenn man an der Koordinationszahl 4 — der Grundlage sowohl der planen wie der tetraedrischen Moleküllagerung um das zentrale Platin — festhalten wollte.

Im folgenden wird nun gezeigt, daß das Platin in den Platintetramminsalzen koordinativ sechswertig ist und daß diese Salze nicht echte, sondern Pseudo-Salze sind.

Die Platin-tetramminsalze als instabile Pseudosalze.

Bei der Formulierung der Platintetramminsalze als z. B. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ statt wie bisher als $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ist es leicht verständlich, daß bei den oben besprochenen Reaktionen die Isomerie erhalten bleibt:



denn dann brauchen die Liganden bei keiner dieser einfachen Reaktionen ihre Lage zu wechseln. Die Tetramminsalze des zweiwertigen

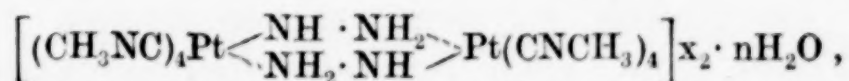
¹⁾ Z. B. LESSHEIM, MEYER u. SAMUEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **165** (1927), 253; Z. Physik **43** (1927), 199.

²⁾ TSCHERJAJEW, Chem. Zbl. **1927** II, 1556; ROSENHEIM u. HÄNDLER, Ber. **59** (1926), 1387.

³⁾ DICKINSON, Am. Chem. Soc. **2404** (1922).

Platins besitzen danach die gleiche Konfiguration wie die Salze des vierwertigen. Es wird dadurch auch verständlich, daß die Diamminverbindungen entgegen den meisten anderen Verbindungen mit vierwertigem Zentralatom nicht tetraedrisch, sondern plan gebaut sind; denn der plane Bau entspricht einem unvollständigen Oktaeder und ist durch den Bau der Elektronenschale des Zentralatoms veranlaßt. Nun scheint freilich das chemische Verhalten der Tetramminsalze einer Formulierung mit innerkomplex gebundenen Säureresten zu widersprechen; denn daß die beiden negativen Gruppen nur äußerst locker am Platin sitzen, ergibt sich sowohl aus den Leitfähigkeiten, als auch aus den chemischen Reaktionen. Aber solche Divergenzen zwischen der Konfiguration fester Verbindungen und dem chemischen Verhalten ihrer wäßrigen und alkoholischen Lösungen sind zahlreich bei „instabilen Pseudosalzen“ gefunden worden¹⁾. Es ist möglich, daß die Tetramminsalze im festen Zustande Pseudosalze von der Formel $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ sind, daß sie aber gelöst leicht in echte Salze z. B. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O}/_2)\text{X}_2]$ übergehen.

Im folgenden sollen zunächst andere Salze mit koordinativ sechswertigem Platin (2) aufgeführt werden. Während in Wasser im allgemeinen nur Salze des Platin (2) mit höchstens 4 Amminen existieren, addiert PtJ_2 trocken 6 Mol NH_3 und PtCl_2 immerhin 5 Mol NH_3 ²⁾. Nach TSCHUGAJEFF und LEBEDINSKI sind die cis und trans Chloride $[\text{Pt}(\text{NC}\cdot\text{CH}_3)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ sogar in der wäßrigen Lösung beständig³⁾. Ebenso ist Tetrahydroxylamin-platin-hydroxyd, $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4(\text{OH})_2$ schon immer als Pseudobase mit koordinativ sechswertigem Platin(2) formuliert worden, weil es im Gegensatz zu den anderen Platintetramminbasen schwerlöslich und gegen Kohlensäure indifferent ist. Zweifellos koordinativ sechswertig ist fernerhin das Platin(2) in den mehrkernigen Hydrazin-carbylaminkomplexsalzen,



die von TSCHUGAJEFF und seinen Mitarbeitern beschrieben worden sind⁴⁾. Dieselben sagen wörtlich: „Außerdem sind diese komplexen Verbindungen in der Hinsicht von Interesse, daß wir hier wiederum

¹⁾ A. HANTZSCH, u. H. CARLSOHN, Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 5.

²⁾ LEY u. WIEGNER, Z. Elektrochem. 7 (1905), 570; PETERS, Ber. 41 (1908), 3183; EPHRAIM u. BRILLMANN, Ber. 50 (1917), 539.

³⁾ TSCHUGAJEFF u. LEBEDINSKI, C. r. d. l. Acad. d. science 161 (1915), 563.

⁴⁾ TSCHUGAJEFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 37.

einen Fall von Verbindungen des zweiwertigen Platins mit ausgeprägter Koordinationszahl 6 vor uns haben. Dieser Umstand erlaubt uns zu behaupten, daß mit der Valenz des Zentralatoms nur der Stabilitätsgrad der Verbindungen vom höheren, der Koordinationszahl 6 entsprechenden Typus und nicht die prinzipiell mögliche Existenz derselben verbunden ist.“ Hierher gehört auch das nicht wasserfrei zu erhaltende Carbonat $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ebenso das Sulfat, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3\text{SO}_4$, von denen das letztere zu vielen gezwungenen Erklärungen Anlaß gegeben hat, da das Platin hier scheinbar die Koordinationszahl 5 besitzt. In beiden Salzen ist aber das Platin koordinativ sechswertig, entsprechend den Formeln $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{OCO}_3]$ und $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_3\text{SO}_4]$, wobei die Carbonato- und Sulfato-Gruppe nur eine Koordinationsstelle einnimmt, wie z. B. auch in folgenden Salzen des Pt(4): $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{SO}_4]\text{X}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)\text{CO}_3]\text{X}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{BrCO}_3]\text{X}$ usw.

Bemerkenswert ist auch, daß die meisten Platintetramminsalze im festen Zustande kristallwasserhaltig sind, z. B. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ptpy}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ptpy}_4\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Funktion dieser Wassermoleküle ist freilich noch gänzlich ungeklärt. REIHLEN hat sie bei seinen zweikernigen Formeln in den Komplex einbezogen. Ihre Haftfestigkeit ist äußerst verschieden, meist jedoch recht beträchtlich groß. So lassen sich z. B. die Pyridinkomplexe ohne gleichzeitigen Verlust von Pyridin nicht entwässern.

Als sicher oktaedrisch konfiguriert haben sich die leicht zu entwässernden Diaquo-diäthylendiamin-nickelsalze, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_2$, erwiesen, da von W. WAHL das Sulfat mittels drehendem Bariumtartrat in die optischen Isomeren gespalten werden konnte.¹⁾ Da in diesen Nickelsalzen das Wasser also koordinativ gebunden ist, legt schon die Analogie des Nickels zu dem im periodischen System nahe verwandten Platin nahe, auch bei den Tetramminplatinsalzen das „Kristallwasser“ in das Kation hineinzubeziehen.

Gesichert ist jedenfalls, daß Platin (2) als Zentralatom 6 Gruppen koordinativ binden kann. Nunmehr ist also nur noch seine koordinative Sechswertigkeit speziell in den Platin(2)-tetramminsalzen nachzuweisen und zwar dadurch, daß sie in organischen Lösungsmitteln, in denen die Cl-Atome oder die entsprechenden negativen Gruppen am Zentralatom koordinativ gebunden bleiben, Pseudosalze sind.

¹⁾ W. WAHL, *Commentationes Physico-Mathematicae* 1927, IV, No. 14.

Molgewichte und Leitvermögen der Platintetramminsalze in organischen Lösungsmitteln.

Da die meisten komplexen Platinsalze in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, waren zahlreiche Vorversuche nötig, um für diese Versuche geeignete Salze und Lösungsmittel zu finden. Für die Molgewichtsbestimmungen ist allerdings Phenol ein Universalmittel für alle untersuchten Platin(2)-pyridinsalze¹⁾. Auch die Tetrapyridin-platinsalze sind, was mit REIHLERS zweikernigen Formeln nicht vereinbar ist, ebenso wie die Dihalogeno-dipyridin-platine in Phenol monomolar, mit Ausnahme des dimolaren Tetrachloroplatos, $\text{Ptpy}_4\text{PtCl}_4$ ²⁾. Aber wegen ihrer außerordentlich großen Molekulargewichte und der dadurch bedingten kleinen Depressionen kann man aus den gefundenen Werten nicht auf den Dissoziationsgrad schließen; darüber können Leitfähigkeitsmessungen eher Aufschluß geben. Das Acetat $\text{Ptpy}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ besitzt in Alkohol eine große Leitfähigkeit, ebenso das Rhodanid $\text{Ptpy}_4(\text{SCN})_2$, sowohl in Alkohol als auch in Aceton. Beide sind also in diesen Lösungsmitteln weitgehend dissoziiert; das war zwar für den Alkohol zu erwarten, nicht dagegen für das Aceton, das nach HANTZSCH und CARLSOHN sonst nur sehr geringe Tendenz zur Umwandlung von Pseudosalzen in echte Salze hat. Daß aber das Rhodanid trotz seiner verhältnismäßig großen Leitfähigkeit in Aceton doch teilweise als Pseudosalz gelöst wird, beweist die rasche Abnahme der Leitfähigkeit, worauf später noch eingegangen wird.

Wichtig ist schließlich, daß die Leitfähigkeit des Rhodanids in homogenem Pyridin wesentlich geringer ist, als man erwarten sollte, wenn dem Salz die alte WERNER'sche Formel $[\text{Ptpy}_4](\text{SCN})_2$ und nicht die neue Formel $[\text{Ptpy}_4(\text{SCN})_2]$ zukäme; es leitet nur wenig besser als das Pseudosalz $[\text{Copy}_4(\text{SCN})_2]$ ³⁾, dagegen wesentlich schlechter als das echte Salz BaJ_2 , wie die folgende Tabelle zeigt:

$[\text{Co py}_4(\text{SCN})_2]$	$\lambda_v = 0,35$	$(t = 15^\circ, v = 32)$
$[\text{Pt py}_4(\text{SCN})_2]$	$\lambda_v = 2,36$	$(t = 25^\circ, v = 80)$
BaJ_2 ⁴⁾	$\lambda_v = 15,96$	$(t = 25^\circ, v = 81,1)$

¹⁾ Vgl. HANTZSCH, Ber. 59 (1926), 2761.

²⁾ Zum Magnusgrün $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4$ existiert nach JÖRGENSEN (Z. anorg. Chem. 48 [1906] 411) eine rote Modifikation; wahrscheinlich sind diese zwei Salze verschieden hoch polymerisiert.

³⁾ HANTZSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 237.

⁴⁾ v. HEVESY, Z. Elektrochem. 16 (1910), 672.

Nur in Lösungsmitteln von äußerst geringer Solvatationskraft bleiben also die Platintetramminsalze wenigstens teilweise als Pseudosalze erhalten. Sie in Äther und in Chloroform als solche nachzuweisen, war das Ziel der nunmehr folgenden optischen Untersuchungen.

**Die optischen Untersuchungen von Platin-tetramminsalzen in Wasser
und organischen Lösungsmitteln.**

Auch hier war es wieder schwierig, geeignete Salze zu finden, die sich in Äther oder in Chloroform lösen. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde endlich ein brauchbarer Weg gefunden: merkwürdigerweise lösen sich nämlich viele Platintetramminsalze in Gemischen zweier Lösungsmittel viel leichter als in jeder der Komponenten. Während z. B. das Chlorid Ptpy_4Cl_2 in wasserfreiem Äthylalkohol, Äther und Benzol unlöslich ist, wird die konzentrierte wäßrige Lösung durch Alkohol gar nicht, und die nunmehr wäßrig-alkoholische Lösung erst durch große Mengen Äther — und auch dann nur unvollständig — ausgefällt. Ebenso wird das gleiche Salz von Methylalkohol nur langsam und wenig, dagegen sofort reichlich durch Zugabe von Benzol zur methylalkoholischen Suspension gelöst. So schwierig es hierdurch ist, solche Salze durch Umfällen zu reinigen, so sehr erleichtert dieses merkwürdige Verhalten andererseits die optische Untersuchung. So wurde nunmehr stets dasselbe Salz in wenigstens zwei verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, wobei in dem einen möglichst das Pseudosalz erhalten bleiben, durch das andere in das echte Salz umgewandelt werden sollte. Folgende Verbindungen wurden auf diese Weise optisch untersucht:

1. Das Nitrit $\text{Ptpy}_4(\text{NO}_2)_2$ in Wasser und in alkoholischem Chloroform,
2. das Acetat $\text{Ptpy}_4(\text{OCOCH}_3)_2$ in Wasser und in Chloroform,
3. das Pikrat $\text{Pt} < \text{NH}(\text{CH}_3)_2 >_4 (\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O})_2$ in Aceton und in Aceton + Äther (1 : 10),
4. dasselbe Salz in Äthylalkohol, Methylalkohol und in Methylalkohol + Äther.

Diese Salzlösungen absorbieren, wie zu erwarten, je nach der Art des Lösungsmittels deutlich verschieden, weil je nach der Dissoziationskraft des Lösungsmittels entweder mehr ursprüngliche Pseudosalze oder mehr solvatisierte echte Salze vorhanden sind.

Übrigens zeigen schon die anormalen Farben der Chloroplateate im kristallisierten Zustand, daß sie keineswegs normale echte Salze

sind, wie man bisher nach WERNER angenommen hat. Denn da z. B. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4$ grün, $\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4\text{PtCl}_4$ rosa, $\text{Pt} < \text{NH}(\text{CH}_3)_2 >_4\text{PtCl}_4$ braun und $\text{Ptpy}_4\text{PtCl}_4$ hellrötlich ist, aber die Kationen aller dieser Salze in Wasser farblos sind und ihr gemeinsames Anion rot ist, so sind diese auffallenden Farbänderungen mit der Annahme einer gewöhnlichen ionogenen Salzbildung unvereinbar. Nun ist es zwar gelungen, nachzuweisen, daß $\text{Ptpy}_4\text{PtCl}_4$, das Analogon von Magnusgrün, im Gegensatz zu den anderen Tetrapyridinsalzen in Phenol bimolar ist; aber durch Polymerie sind diese Farberscheinungen nicht zu erklären. Wahrscheinlicher ist es, daß die Salze anormal farbig sind, weil sie keine echten Salze, sondern Pseudosalze sind.

Leider fehlt noch eine geeignete optische Methode, diese Salze im festen Zustandes zu untersuchen. Doch haben W. BILTZ und EPHRAIM einen neuen Weg gezeigt, auch die Konstitution fester komplexer Salze zu untersuchen. Ihre Methode hat auch bei den Platintetramminsalzen zu wertvollen Ergebnissen geführt und läßt sich auch auf die gelösten Salze erweitern, wie im folgenden gezeigt werden soll.

**Die Abhängigkeit der Affinität des Ammins von der Größe des Anions
und vom Lösungsmittel.**

Nach den zahlreichen Arbeiten von W. BILTZ und EPHRAIM über die Zusammenhänge von Ammoniak-Affinität und Anion besteht zwischen echten und Pseudosalzen ein charakteristischer Unterschied. Bei den koordinativ gesättigten Hexamminsalzen, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$, wächst die Haftfestigkeit der Ammoniakmoleküle am Zentralatom mit der Größe des Anions, bei den Haloiden also vom Chlor über das Brom zum Jod. Umgekehrt sind dagegen von vielen Mono- und Diamminen, deren negative Reste zweifellos innerkomplex gebunden sind, die Chloride beständiger als die Bromide und Jodide. Diese Affinitätsumkehr läßt sich nach BILTZ und EPHRAIM unter Berücksichtigung der Größe der Cl' , Br' , J' Ionen einleuchtend aus den räumlichen Verhältnissen erklären. Auf Grund eines umfangreichen Untersuchungsmateriales haben beide aus diesen Affinitätsverhältnissen Schlüsse auf die Konstitution gezogen. Hiernach ist z. B. bei den Silbertriamminsalzen, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3\text{X}^1$, das Halogen innerkomplex an das Silber gebunden. W. BILTZ formuliert sie daher als Pseudosalze gemäß der Formel $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3\text{X}]$, obwohl das Halogen in Lösung völlig abdissoziiert und daher auch hier äußerst „instabile

¹⁾ EPHRAIM, Ber. 51 (1918), 707; W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 130 (1923), 136.

Pseudosalze“ vorliegen, die durch die Einwirkung von Wasser in echte Salze umgewandelt werden. Da ferner die Bildungswärmen der Diammin-Cadmiumhaloide, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, und der Diammin- und Tetrammin-Palladiumhaloide, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{PdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, sowie $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{PdJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ von den Chloriden über die Bromide zu den Jodiden abnehmen, sind nach W. BILTZ auch diese Haloidsalze Pseudosalze, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$. Wie die Platintetramminsalze werden also auch die analogen und nächstverwandten Palladiumtetramminsalze als Pseudosalze aufgefaßt.

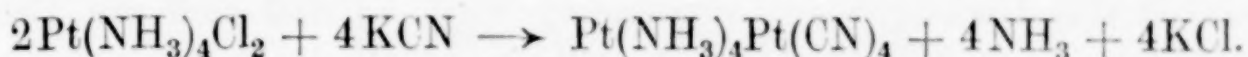
Die Bildungswärmen der Platintetramminsalze sind allerdings noch nicht bestimmt worden. Immerhin kennt man die Stabilität der einzelnen Salze genau genug, um auf ihre Konstitution schließen zu können. PETERS¹⁾ und ebenso H. REIHLEN konnten zwar das Platinhexamminjodid, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{J}_2$, aber unter gleichen Bedingungen nur das Pentamminplatinchlorid, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$, erhalten, wonach also für die Bildungstendenz der Hexamminhaloidsalze des Platins die für die echte ionogene Bindung charakteristische Reihenfolge gilt: $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$. Dagegen ist bei den Tetramminsalzen schon völlige Affinitätsumkehr eingetreten. So geht nach PETERS²⁾ der Ammoniakabbau beim Jodid, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{J}_2$, im Vakuum bis zum $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2$, während das Chlorid, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$ unter den gleichen Bedingungen nur 1 Molekül Ammoniak abgibt, weil das entstehende Tetramminchlorid beständig ist. Ferner sind von den Salzen, in denen das Ammoniak durch organische Amine, wie Dimethylamin, ersetzt ist, zwar die Tetramminchloride meist noch ziemlich beständig, die Jodide dagegen ganz unbeständig. Letztere lassen sich durch Aminaddition an die Diammin-platin-jodide meist nicht mehr darstellen, sondern nur auf dem Umweg über die Tetramminplatinchloride durch Umsatz mit Kaliumjodid. Übrigens ist nach FAJANS auch die anomale Reihenfolge der Löslichkeit, wonach die Jodide verhältnismäßig am schwersten löslich sind, für Pseudosalze charakteristisch³⁾. Noch unbeständiger als die Jodide sind die Nitrite und Rhodanide, also Salze von Säuren, die sich besonders leicht direkt mit dem zentralen Platin verbinden, wie die Existenz der Tetrarhodanato- und Tetranitritoplatin(2)salze, $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]\text{Me}_2$, $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]\text{Me}_2$ beweist. Dagegen sind die Salze von Sauerstoffsäuren

¹⁾ PETERS, Z. anorg. Chem. 77 (1912), 137.

²⁾ PETERS, Z. anorg. Chem. 77 (1912), 137.

³⁾ FAJANS, Naturwissenschaften 9 (1921), 729.

wie die Acetate, Nitrate und Sulfate ganz besonders stabil. Eine gewisse Sonderstellung nehmen die Cyanide ein, die zwar, wie zu erwarten, sehr unbeständig sind, aber sich in anderer Weise als die übrigen Salze zersetzen. Versucht man sie aus den Chloriden durch Cyankalium darzustellen, so erhält man an Stelle der Cyanide die Tetracyanoplatatoate¹⁾:

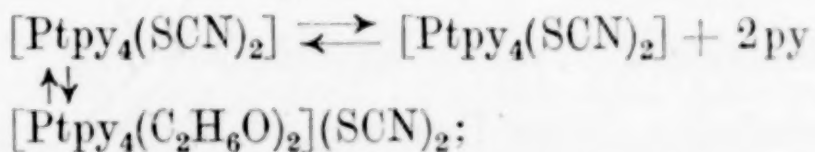


Diese eigentümliche Reaktion konnte bei den Ammoniak- und Pyridinverbindungen und merkwürdigerweise auch bei den sonst so außerordentlich stabilen Diäthylendiaminsalzen festgestellt werden. Wahrscheinlich sind die Cyanide wegen der großen Neigung der Cyan-Gruppe zur direkten Bindung an die Metallatome auch in Wasser Pseudosalze und unterliegen deshalb diesem eigentümlichen Zerfall.

Die Pseudosalze scheinen also in Lösung, d. h. als Einzelmoleküle besonders instabil zu sein; daher sind die obigen Untersuchungen über die Stabilität der festen Salze nunmehr auch auf Lösungen ausgedehnt worden. Es ist also untersucht worden, ob die Salze verschieden beständig sind, je nachdem sie in gewissen Lösungsmitteln als echte Salze oder in anderen wenigstens teilweise unverändert als Pseudosalze gelöst werden.

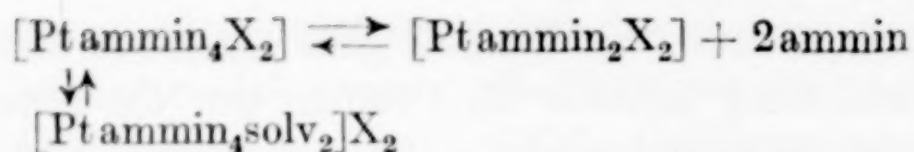
Bei diesen Untersuchungen hat sich zweierlei gezeigt:

1. In demselben Lösungsmittel — Äthylalkohol — verhält sich das Rhodanid, $\text{Ptpy}_4(\text{SCN})_2$, und das zugehörige Acetat durchaus verschieden. Während das Leitvermögen des Acetats unverändert bleibt, geht das des Rhodanids rasch zurück, indem es in Lösung 2 Mol Pyridin verliert und in das nichtleitende Dirhodanato-dipyridin-platin, $[\text{Ptpy}_2(\text{SCN})_2]$, übergeht. Während also das Acetat mit Alkohol ein echtes und daher stabiles Salz, $[\text{Ptpy}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, bildet, geht das Rhodanid nur zum Teil in das entsprechende Alkoholat über, das unveränderte Pseudosalz aber zerfällt allmählich unter Abgabe von Pyridin.



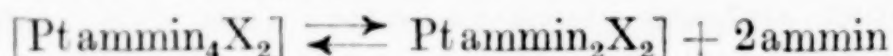
2. Noch charakteristischer ist, daß ein und dasselbe Salz in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden beständig ist. Die drei im Gleichgewicht mit einander stehenden Verbindungen

¹⁾ BUCKTON, Ann. 783 (1851), 29.

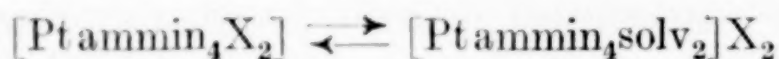


bedingen für verschiedene Solventien eine verschiedene Stabilität der Tetramminplatinsalze. Die Diamminverbindungen sind in den meisten Lösungsmitteln äußerst schwer löslich und fallen daher aus, wodurch das Gleichgewicht verschoben wird, so daß sich die Tetramminsalze unter Umständen fast völlig in die Diamminverbindungen umwandeln.

Dabei ist das Gleichgewicht

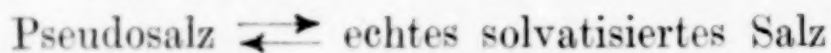


von der Art der Lösungsmittel ziemlich unabhängig, während das Gleichgewicht



vom Charakter des Lösungsmittels ausschlaggebend beeinflusst wird. Große Beständigkeit eines Salzes in einem Lösungsmittel bedeutet also, daß das solvatisierte echte Salz bevorzugt ist, geringe Beständigkeit desselben Salzes in einem anderen Lösungsmittel, daß in ihm umgekehrt mehr Pseudosalz vorhanden ist.

Diese verschiedene Stabilität in ihrer Abhängigkeit vom Lösungsmittel läßt sich z. B. am Chlorid, Ptpy_4Cl_2 , zeigen. Dieses Salz ist im festen Zustand bis etwa 65° stabil und bleibt ebenso in Wasser bei Zimmertemperatur unverändert. In einer Methylalkohol-Acetonlösung scheidet sich etwa nach 12 Stunden $\text{trans Ptpy}_2\text{Cl}_2$ ab; in Gemischen von Methylalkohol mit Benzol und mit Äthylalkohol beginnt die Ausscheidung erst nach wenigen Tagen. Das liegt nicht an der verschiedenen Löslichkeit von $\text{trans Ptpy}_2\text{Cl}_2$ in den angewandten Lösungsmitteln, da diese gerade in Wasser besonders gering ist, sondern entsprechend den obigen allgemeinen Betrachtungen daran, daß die Beständigkeit der Tetramminsalze vom Lösungsmittel abhängig ist, weil dieses das Gleichgewicht



entscheidend beeinflusst. Dieser Umstand ist übrigens auch in präparativer Hinsicht wichtig: zum Reinigen werden die Tetramminsalze vielfach aus der wäßrigen Lösung mit Alkohol oder Alkohol+Äther ausgefällt. Man muß, abgesehen von ausnehmend stabilen Salzen, diese Operationen möglichst beschleunigen, um den zuweilen recht schnell verlaufenden Zersetzungen vorzubeugen.

Experimenteller Teil.

Zuerst soll die Darstellung der zahlreichen Salze beschrieben werden, die vor allem auf ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln untersucht wurden. Darauf folgen die Leitfähigkeitsmessungen, sodann die Molgewichtsbestimmungen und zum Schluß die optischen Untersuchungen.

Darstellung der Platintetramminsalze.

Dirhodanato-monoäthylendiamin-platin, $\text{Pt en}(\text{SCN})_2$, ist schon von GROSSMANN und SCHÜCK¹⁾ dargestellt worden, obwohl ihre Analysen für das Salz $\text{Pt en}_2(\text{SCN})_2$ stimmen. Sie haben Kaliumtetrarhodanato-platoat, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{SCN})_4$, mit Äthylendiamin reagieren lassen. Das gleiche Salz scheidet sich rasch und fast quantitativ aus, wenn man Äthylendiamin zu einer mit viel Kaliumrhodanid versetzten Lösung von Kaliumtetrachloroplatat zugibt. Zersetzungspunkt 177°.

Analyse:

8,685 mg: 1,500 H_2O , 4,230 CO_2 , 4,568 Pt.

$\text{Pt en}_2(\text{SCN})_2$	Ber. 3,71% H	16,7% C	45,3% Pt
$\text{Pt en}(\text{SCN})_2$	„ 2,15% H	12,93% C	52,6% Pt
	Gef. 1,93% H	13,28% C	52,6% Pt.

Zur Sicherstellung dieses Analysenergebnisses wurde eine Probe in Wasser suspendiert, mit Äthylendiamin auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert, eingedampft und mit Alkohol weiße, leichtlösliche Kristalle ausgefällt, die in schwach saurer Lösung mit K_2PtCl_4 sofort die charakteristischen Nadelchen des Chloroplatats, $[\text{Pt en}_2][\text{PtCl}_4]$, gaben. Das farblose Salz ist also $\text{Pt en}_2(\text{SCN})_2$ mit zwei Mol Äthylendiamin, während die von GROSSMANN und SCHÜCK dargestellte gelbe Verbindung $\text{Pt en}(\text{SCN})_2$ mit nur einem Mol Äthylendiamin ist.

Tetrapyridin-platin(2)-chlorid, $\text{Ptpy}_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ²⁾ bildet sich am schnellsten, wenn man cis- oder trans- Ptpy_2Cl_2 in Pyridin nach Zugabe von einigen Tropfen Wasser bis zur Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen erstarrt die konzentrierte Lösung zu einer weißen Masse, die man am besten im Luftstrom vom überschüssigen Pyridin und Wasser befreit. Zugabe von Alkohol und Äther zu wasserreichen Lösungen verringert die Ausbeute.

Es gelang nicht, das Salz aus Ptpy_2Cl_2 durch Einwirkung von Pyridindämpfen zu gewinnen. Ebenso fällt Ptpy_2Cl_2 nach Erwärmen

¹⁾ GROSSMANN u. SCHÜCK, Ber. 39 (1906), 1911.

²⁾ Vgl. GMELIN-KRAUT, Bd. V, III (Platin) 1915, S. 440.

mit wasserfreiem Pyridin beim Abkühlen unverändert wieder aus. Nur bei tagelanger Einwirkung von flüssigem Pyridin bei Zimmertemperatur werden 2 Mol Pyridin aufgenommen. Cis- und trans-Ptpy₂Cl₂, ebenso auch Ptpy₄PtCl₂ ergaben bei Einwirkung von wäßrigem Pyridin ein und dasselbe Tetrapyridin-platin-chlorid, desgleichen ihre Lösungen in Phenol.

Saures Tetrapyridin-platin-fluorid. Zur wäßrigen Lösung von Ptpy₄Cl₂ wurde allmählich Silberoxyd zugegeben, bis kein Chlorsilber mehr ausfiel und das Filtrat in einer Platinschale mit wäßriger Flußsäure im Überschuß versetzt. Beim Eindunsten bildeten sich schöne weiße Kristalle von saurer Reaktion, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Aceton unlöslich waren. Die alkoholische Lösung ließ sich mit Äther fällen. Da das Salz nicht die gewünschten Löslichkeitseigenschaften besaß, wurde es nicht näher untersucht.

Tetrapyridin-platin-jodid, Ptpy₄J₂, wurde von HEDIN¹⁾ durch Kochen von Ptpy₂J₂ mit wäßrigem Pyridin erhalten. Man erhält es auch aus der konzentrierten wäßrigen Lösung von Ptpy₄Cl₂ durch Umsetzung mit Jodkalium in gut ausgebildeten Kristallen. Es ist in Wasser wenig, in Aceton und Pyridin kaum löslich.

Tetrapyridin-platin-nitrit, Ptpy₄(NO₂)₂, wurde schon von HEDIN dargestellt, entsteht aber leichter, wenn man eine wäßrige Lösung des Chlorids mit Silbernitrit im Überschuß schüttelt, bis eine filtrierte Probe keine Chloridreaktion gibt. Das Filtrat wird bei Zimmertemperatur möglichst schnell eingedunstet, nochmals in Wasser aufgenommen und filtriert. Dann läßt man über Ätzalkali neben Pyridin eindunsten und trocknet zum Schluß über Phosphorpentoxyd. Das Salz ist in trockenem Chloroform schwer löslich, wird aber aus der konzentrierten alkoholischen Lösung durch Chloroform nicht ausgefällt.

Tetrapyridin-platin-rhodanid, Ptpy₄(SCN)₂, wird aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung des Chlorids mit Kaliumrhodanid ausgefällt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und wie das Nitrit getrocknet.

Das Rhodanid verliert, vor allem in organischen Lösungsmitteln, sehr leicht 2 Mol Pyridin; dementsprechend gelang es nicht, das Salz aus Ptpy₂(SCN)₂ durch Zugabe von Pyridin zur wäßrigen Suspension darzustellen.

¹⁾ HEDIN, Om pyridinens Platinabaser, Dissert. Lund. 1886, S. 31.

Es ist mäßig löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, reichlich in Pyridin und Acetonitril.

Tetrapyridin-platin-acetat, $\text{Ptpy}_4(\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_3)_2$. Eine gewogene Menge des Chlorids wird in Wasser mit der berechneten Menge Silberacetat versetzt die Lösung danach kurz aufgekocht, filtriert und eingedunstet. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst, nochmals filtriert und mit Äther ausgefällt.

Das Acetat ist etwas hygroskopisch, löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Beim Trocknen erhielten die zunächst reinweißen Kristalle einen ganz schwach grauen Schein, der vielleicht von spurenweiser Verunreinigung durch Silbersalz herrührte.

Tetrapyridin-platin-oxalat, $\text{Ptpy}_4(\text{O}_4\text{C}_2)$, wird aus dem Chlorid durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit einem Überschuß von Silberoxalat hergestellt. Das Filtrat vom Chlorsilber wird eingedunstet, das Oxalat mit wenig Wasser aufgenommen, nochmals filtriert und mit Alkohol und Äther in weißen Kristallen ausgefällt.

Tetradimethylamin-platin-pikrat,



Eine konzentrierte, wäßrige Lösung des Chlorids¹⁾ wird mit dem gleichen Volumen Alkohol und dann mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, worauf sich gelbe Kristalle abscheiden, die abfiltriert, mit wenig Alkohol und viel Äther gewaschen und zweimal aus Wasser umkristallisiert werden. Das Salz ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton.

Tetradimethylamin-platin-nitrat, $\text{Pt} < \text{NH}(\text{CH}_3)_2 >_4 (\text{NO}_3)_2$. Die wäßrige Lösung des Chlorids wird mit der berechneten Menge Silbernitrat kurz aufgekocht und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Das Salz scheidet sich zuerst als farbloser Lack ab, der sich bei längerem Stehen im Exsiccator in farblose Kristalle umwandelt. Es ist hygroskopisch aber sehr beständig.

Diäthylendiamin-platin-chlorid, Pten_2Cl_2 , wurde nach JÖRGENSEN²⁾ hergestellt, der dabei die Bildung eines nicht isolierbaren graulilafarbenen Zwischenprodukts erwähnt. Dieses konnte isoliert werden, als einmal von nicht umkristallisierten Dichloro-äthylendiaminplatin PtenCl_2 ausgegangen wurde. Nach der Analyse des nicht umkristallisierten Produktes ist es nicht, wie JÖRGENSEN vermutet, ein Analogon von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$, sondern eine Verbindung von der Zu-

¹⁾ JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 48 (1906), 382.

²⁾ JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. [2] 39 (1889), 3.

sammensetzung $(\text{Pt}(\text{enCl}_2)_n)_n$, und zwar, wie schon die Farbe und die wohlausgebildete Nadelform vermuten lassen, das Chloroplatinat $\text{Pt}(\text{en}_2\text{PtCl}_4)_n$, das sich ebenso wie das entsprechende Magnus-Grün gleichzeitig mit dem Dichloroäthylendiaminplatin gebildet hat und nur langsam, wiederum ebenso wie das Magnus-Grün, die fehlenden Ammingruppen aufnimmt.

Analyse:

8,006 mg: 1,700 mg H_2O ; 2,360 mg CO_2 ; 4,690 mg Pt.

$(\text{PtC}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2)_n$	Ber. H 2,47,	C 7,35,	Pt 58,6%
	Gef. „ 2,38,	„ 8,04,	„ 58,59%

Diäthylendiamin-platin-oxalat, $\text{Pt}(\text{en}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$, wurde aus dem Chlorid durch Umsetzung mit überschüssigem Silberoxalat gewonnen. Reinweiße, einseitig zugespitzte Stäbchen, in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich, aus der wäßrigen Lösung durch Alkohol fällbar. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Die lufttrocknen Kristalle verloren zwischen $70-90^\circ$: 8,3% H_2O , ber. für $2\text{H}_2\text{O}$: 8,4%.

Analyse des wasserhaltigen Salzes:

7,204 mg: 2,890 mg H_2O , 4,340 mg CO_2 , 3,198 mg Pt.

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_4\text{Pt}$	Ber. H 4,56,	C 16,4,	Pt 44,5%
	Gef. „ 4,49,	„ 16,44,	„ 44,40%

Diäthylendiamin-platin-carbonat, $\text{Pt}(\text{en}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})_n$, aus dem Chlorid durch Umsetzung mit überschüssigem Silbercarbonat gewonnen, wurde mehrmals in Wasser aufgenommen, filtriert und aus der konzentrierten Lösung mit Alkohol ausgefällt. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Das Salz verliert bei 100° zwei Moleküle Wasser und bleibt dann bis 130° gewichtskonstant. Von $130-170^\circ$ zersetzt es sich allmählich unter Bildung eines tiefbraunen Produktes, das unter dem Mikroskop einheitlich zu sein schien, aber nicht zu reinigen war, da es völlig unlöslich ist.

Zufolge der Analyse des wasserhaltigen Salzes ist es das Trihydrat.

7,220 mg: 3,240 mg H_2O , 3,780 mg CO_2 , 3,276 mg Pt. — 9,795 mg: 4,340 mg H_2O , 5,020 mg CO_2 , 4,465 mg Pt.

Ber. für das Dihydrat:	H 4,77	C 14,55	Pt 47,4%
Gef.	„ 4,96	„ 13,96	„ 45,58%
Ber. Trihydrat:	„ 5,17	„ 13,95	„ 45,4%
Gef.	„ 5,02	„ 14,28	„ 45,37%

Eigentümlich ist, daß Chlorwasserstoffgas neben dem normalen weißen Chlorid ein rotes Chlorid erzeugt. Das Gemisch wurde mit Kaliumperchlorat umgesetzt und lieferte nach mehrfachem Umkristallisieren ein tiefrotes, sehr schön kristallisierendes Perchlorat in

stark dichroitischen Stäbchen. Die Analyse stimmt auf ein einfaches Perchlorat $\text{Pt en}_2(\text{ClO}_4)$.

8,030 mg: 2,140 mg H_2O , 2,620 mg CO_2 .

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pt}$	Ber. C 9,35	H 3,15%
	Gef. „ 8,90	„ 2,98%

Durch gasförmigen Bromwasserstoff erhält man bei genügend langer Einwirkung ein einheitlich blaues Produkt, das ein blaugrünes dichroitisches Perchlorat gibt. Die Analyse des Bromids stimmt auch hier für das einfache $\text{Pt en}_2\text{Br}_2$.

5,845 mg: 2,430 mg Pt, 2,230 mg CO_2 , 1,790 mg H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Pt}$	Ber. C 10,08	H 3,38	Pt 41,0%
	Gef. „ 10,40	„ 3,43	„ 41,4%

Aller Wahrscheinlichkeit nach liegen aber doch nicht diese einfachen Salze vor, da deren Existenz ganz unwahrscheinlich ist. Den intensiven Farben nach sind diese Salze wohl komplizierter gebaut; vielleicht ist das Platin darin in zwei verschiedenen Wertigkeitsstufen enthalten.

Diäthylendiamin-platin-tetracyanoplatinat, $\text{Pt en}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$. Die konzentrierte wäßrige Lösung des Chlorids $\text{Pt en}_2\text{Cl}_2$ wurde mit festem Kaliumcyanid versetzt. Nach einiger Zeit erschienen, durch Kratzen mit einem Glasstab gefördert, gut ausgebildete weiße, länglich prismatische Kristalle, die abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden.

9,515 mg: 2,310 mg H_2O , 5,390 mg CO_2 , 6,058 mg Pt.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Pt}_2$	Ber. C 15,55	H 2,63	Pt 63,7%
	Gef. „ 15,45	„ 2,72	„ 63,68%

Cis-Diammin-dipyridin-platin-chlorid, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2\text{Cl}_2$, kann sowohl aus cis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ wie aus cis- $\text{Pt py}_2\text{Cl}_2$ dargestellt werden.

1. Aus cis- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ hat es KLASON¹⁾ durch Anlagerung zweier Moleküle Pyridin in der wäßrigen Suspension dargestellt. Aber wenn man sich bei den Analysen nicht mehr, wie dies bisher meist geschehen ist, auf eine Bestimmung des Platins und des Wassergehalts beschränkt zeigt sich, daß das Salz sehr schwer rein darzustellen ist. Da die Ammingruppen sich leicht gegeneinander austauschen, gibt nur die Kohlenstoffanalyse sichere Resultate. Den Wassergehalt kann man nicht durch den Gewichtsverlust beim Erwärmen bestimmen, da sich dabei auch Pyridin verflüchtigt. Auch bei der Darstellung des Salzes müssen aus dem gleichen Grunde höhere Temperaturen vermieden werden; ebenso zersetzt sich das

¹⁾ KLASON, Ber. 37 (1904), 1360.

Salz leicht, wenn es mit Alkohol und Äther umgefällt wird. Die besten Resultate gibt folgendes Verfahren:

Mehrfach umkristallisiertes $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ wird mit viel Pyridin und wenig Wasser auf dem Wasserbad unter stetem Schütteln bis zur Lösung erwärmt, nach dem Filtrieren wird möglichst rasch eingedunstet und schließlich über Ätzkali getrocknet, wobei schöne große Kristalle entstehen, die mit Äther gewaschen werden.

Das lufttrockne Salz ist nicht, wie KLASON angibt, das Monohydrat, sondern das Trihydrat.

9,220 mg: 3,530 mg H_2O , 7,850 mg CO_2 , 3,462 mg Pt.

Ber. für das Trihydrat: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	C 23,42	H 4,33	Pt 38,10%
Gef. „ „ „	„ 23,22	„ 4,28	„ 37,56%

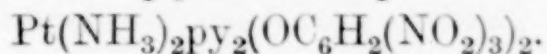
2. Die Darstellung von $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2\text{Cl}_2$ aus $\text{cis-Ptpy}_2\text{Cl}_2$ erfolgt nach KLASON durch Aufnahme von Ammoniak in wäßriger Suspension beim Erhitzen¹⁾, doch konnte das Salz auf diese Weise nicht rein erhalten werden, da das Pyridin außerordentlich leicht durch Ammoniak verdrängt wird, und so ein pyridinärmeres Salz entsteht, wie die Verbrennungsanalysen zeigten. Man ist aber gezwungen, höhere Temperaturen anzuwenden, da selbst durch tagelanges Schütteln bei Zimmertemperatur kein Ammoniak aufgenommen wurde. Selbst nach der Behandlung von $\text{cis-Ptpy}_2\text{Cl}_2$ mit der berechneten Menge Ammoniak oder Ammoncarbonat im geschlossenen Rohr war beim Öffnen deutlich Pyridin zu riechen und die Verbrennungsanalyse ergab zu geringen Gehalt an Kohlenstoff. So wurde bei verschiedenen Versuchen statt 23,42% C nur 16,64%; 17,48%; 19,99%; 20% erhalten. Eine nachträgliche Reinigung durch Ausfällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol und Äther führt auch hier nur zu schlechter Ausbeute und schlechter Qualität, da sich die pyridinärmeren Anteile infolge größerer Unlöslichkeit in den organischen Fällungsmitteln anreichern. Besser ist es, wenn man das Rohprodukt mit wenig Methylalkohol auszieht und das Filtrat mit Äther fällt, da so die ammoniakreicheren Salze ungelöst bleiben.

Wesentlich bessere Erfolge gibt folgende Methode: Man löst reines $\text{cis-Ptpy}_2\text{Cl}_2$ in farblosem Phenol, erwärmt im Wasserbad auf etwa 50°, und gibt allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Ammoncarbonat zu, bis die zunächst gelbe Phenollösung farblos geworden ist; bei Anwendung von etwa 3 g Salz ist die Reaktion nach einer Stunde vollendet. Man fällt nun mit Äther und reinigt wie oben mit Methylalkohol.

¹⁾ KLASON, Ber. 37 (1904), 1360.

Ob etwas Pyridin durch Ammoniak verdrängt worden ist, erkennt man qualitativ am besten daran, daß sich reine Präparate bei Zimmertemperatur schon in der doppelten Gewichtsmenge Methylalkohol, ammoniakreichere Produkte aber erst in wesentlich größeren Mengen lösen.

Cis-Diammin-dipyridin-platin-pikrat,



Das Chlorid wurde in wenig Wasser gelöst, mit der gleichen Menge Alkohol und dann mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es fielen sofort gelbe Kristalle aus, die filtriert, mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden. Zur Reinigung wurde das Pikrat in Aceton gelöst und diese Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Äther versetzt. Im Laufe einer Stunde hatten sich rötlichgelbe Kristalle abgeschieden, die filtriert und mit Äther gewaschen wurden. Das Pikrat läßt sich auch aus Wasser umkristallisieren; es ist löslich in Aceton und Phenol, äußerst löslich in Pyridin. Zersetzungspunkt etwa 203°.

6,275 mg: 1,390 mg H₂O, 7,220 mg CO₂, 1,453 mg Pt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{N}_{10}\text{Pt}$	Ber. H 2,39	C 31,3	Pt 23,2%
	Gef. „ 2,48	„ 31,4	„ 23,19%

Trans-Diammin-dipyridin-platin-chlorid, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2\text{Cl}_2$, wird am besten ebenso wie das cis-Chlorid dargestellt.

Trans-Diammin-dipyridin-platin-pikrat wird ebenso wie das cis-Pikrat dargestellt und aus Wasser umkristallisiert. Es bildet dünne, meist spitz endende Stäbchen, deren Zersetzungspunkt erst bei etwa 275° liegt.

8,080 mg: 1,770 mg H₂O, 9,290 mg CO₂, 1,868 mg Pt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{N}_{10}\text{Pt}$	Ber. H 2,39	C 31,3	Pt 23,2%
	Gef. „ 2,45	„ 31,31	„ 23,57%

Leitvermögen einiger Tetrapyridinplatinsalze in organischen Lösungsmitteln.

Die Lösungsmittel wurden folgendermaßen gereinigt: Der Alkohol wurde über gebranntem Kalk gekocht und abdestilliert. Eigenleitfähigkeit $K = 2 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm.

Das Aceton war mit KMnO₄ gekocht worden, hatte über K₂CO₃ gestanden und war über frischem K₂CO₃ abdestilliert worden. Eigenleitfähigkeit $8 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm.

Die spezifische Leitfähigkeit des mehrfach destillierten und getrockneten Pyridins lag bei $K \leq 8 \cdot 10^{-7}$.

1. Tetrapyridin-platin-acetat, $\text{Ptpy}_4(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_2$, in Alkohol: Da das Acetat sehr hygroskopisch ist, liegen die Werte vielleicht etwas zu hoch, bleiben aber konstant.

	$t = 25^{\circ}$.			
v	64	128	256	512
$k \cdot 10^{-6}$	188,5	112,5	66,5	39,3
λ	12,5	14,38	17,0	20,1

2. Tetrapyridin-platin-rhodanid, $\text{Ptpy}_4(\text{SCN})_2$.

a) In Alkohol nimmt das Äquivalentleitvermögen wegen der Abgabe von Pyridin zeitlich so schnell ab, daß sich eine Verdünnungsreihe nicht durchmessen läßt. Es wurde daher nur der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit bei der Äquivalentverdünnung $v = 200$ gemessen. Der Anfangswert liegt wahrscheinlich schon wesentlich niedriger, als dem unzersetzten Salz entspricht.

	$v = 200. \quad t = 25^{\circ}$.					
Min. nach der 1. Messung	0	15	55	95	125	24 Stdn.
$k \cdot 10^{-6}$	43,9	37,2	28,3	23,8	19,5	5,63
λ	8,78	7,44	5,66	4,76	3,90	1,13

b) In Aceton sinkt die Leitfähigkeit auch so rasch, daß nur der Verlauf dieser Abnahme bei $v = 150$ gemessen wurde. Da die Lösung sehr langsam erfolgte, konnte die erste Messung erst etwa 15 Minuten nach der Zugabe des Acetons vorgenommen werden.

	$v = 150. \quad t = 25^{\circ}$.								
Min. nach der 1. Messung	0	2	4	6	10	30	75	135	245
$k \cdot 10^{-6}$	185,4	180	178,5	172,3	168,1	151,8	104,4	64,5	31,35
λ	27,8	27,0	26,8	25,8	25,2	22,7	15,6	9,7	4,7

c) In Pyridin nimmt dagegen Leitfähigkeit des Salzes im Laufe von 24 Stunden bei $v = 80$ nur von $\lambda = 2,35$ bis $\lambda = 1,33$ ab, also langsam genug, um mit einiger Genauigkeit eine Verdünnungsreihe durchmessen zu können.

	$t = 25^{\circ}$.			
v	80	160	320	640
$k \cdot 10^{-6}$	29,3	17,3	10,8	6,7
λ	2,34	2,77	3,46	4,28

Zur Orientierung über die Abhängigkeit des Leitvermögens von der Temperatur wurden bei $v = 80$ und $t = 0^{\circ}, 25^{\circ}, 40^{\circ}$ und 75° Messungen je nach 2 Stunden ausgeführt. Der Temperaturkoeffizient ist nach der Gleichung $\beta = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda(t_2 - t_1)}$ berechnet worden.

t°	0	25	40	75
$k \cdot 10^{-6}$	16,1	16,6	16,4	13,7
λ	1,29	1,32	1,33	1,10
β		+ 0,001	$\pm 0,000$	- 0,008

Molekulargewichtsbestimmungen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden in reinstem farblosen, frisch destillierten Phenol nach der Gefriermethode von BECKMANN mit elektromagnetischer Rührung ausgeführt. Das Thermometer saß in einem gut passenden Gummistopfen; die Öffnung zur Einführung der Substanz war mit Glasschliff verschließbar. Dennoch zeigte sich bei den meisten Versuchen ein sehr geringer, wohl durch Spuren von Wasser verursachter Gang, der bei Berechnung der Resultate berücksichtigt wurde. Zur Vermeidung erhöhter Fehlerquellen wurde vor Zugabe der zweiten Einwaage der Gefrierpunkt noch einmal bestimmt und die Differenz von diesem neu gewonnenen Nullpunkt gemessen. Die angegebene Substanzmenge bedeutet dementsprechend die 1. und 2. Teileinwaage, also nicht im 2. Fall deren Summe.

trans-Diammin-dipyridin-platin-chlorid, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2\text{Cl}_2$, Mol.-Gew. ber. 458.

0,1395 g Substanz in 10,94 g Phenol: $\Delta = 0,232^\circ$ Mol.-Gew. gef. 396.

cis-Diammin-dipyridin-platin-pikrat, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2(\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3)_2$, Mol.-Gew. ber. 843, 4.

0,0997 g. 0,0807 g Substanz in 10,22 g Phenol: $\Delta = 0,103^\circ$, $0,083^\circ$; Mol.-Gew. gef. 682. 684.

Tetrapyridin-platin-tetrachloroplatat, $(\text{Ptpy}_4\text{PtCl}_4)_2$ darf nur in kleinen Mengen eingewogen werden, da es sonst gleichzeitig mit dem Phenol auskristallisiert.

0,1126 g Substanz in 12,245 g Phenol: $\Delta = 0,041^\circ$; Mol.-Gew. monomolar ber.: 848; Mol.-Gew. dimolar ber.: 1696; Mol.-Gew. gef. 1610.

Das Chloroplatat ist also dimolar.

Optische Untersuchungen.

Die optischen Untersuchungen wurden nach der Methode von HARTLEY-BALY ausgeführt und ihre Resultate wie üblich graphisch aufgetragen.

$\text{Ptpy}_4(\text{NO}_2)_2$ wurde in $1/50$ -n. Lösung in Wasser und Chloroform nach Zugabe von wenig Alkohol gemessen (s. Fig. 3). Charakteristisch ist nur der obere Teil der Kurven, da im unteren Teil die Absorption der Nitritgruppen durch die Absorption der Pyridingruppen verdeckt wird. Dagegen weist der obere Teil der Kurven ähnliche Unterschiede auf, wie die von $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ bzw. NaNO_2 einerseits und von

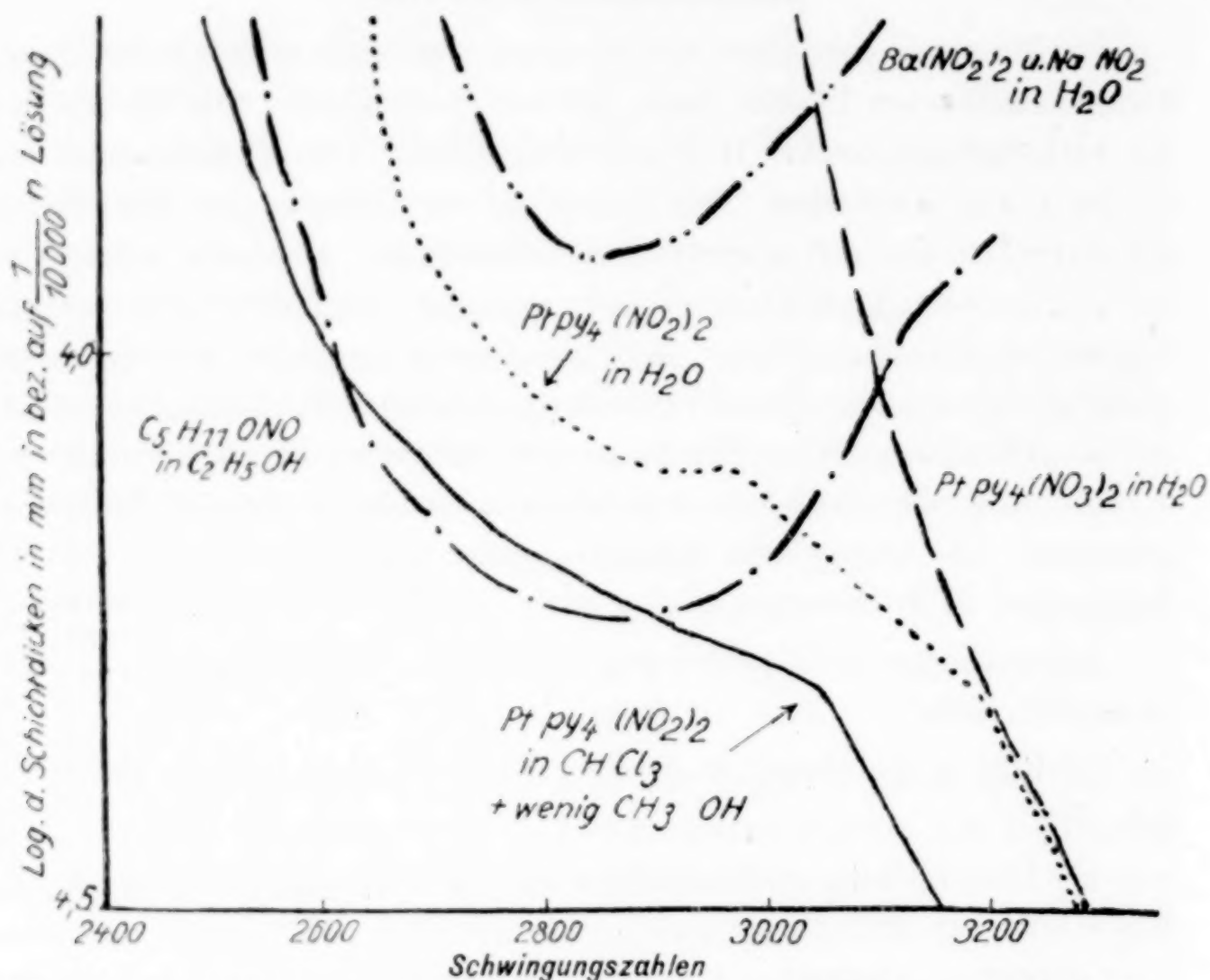


Fig. 3. $\text{Ptpy}_4(\text{NO}_2)_2$, $\frac{1}{50}$ n. Lösung in Wasser und in $\text{CHCl}_3 + \frac{1}{x} \text{CH}_3\text{OH}$.

Amylnitrit andererseits. Der Unterschied zwischen $[\text{Ptpy}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_2)_2$ und $[\text{Ptpy}_4(\text{NO}_2)_2]$ tritt also optisch deutlich in Erscheinung.

Tetrapyridinplatinacetat,

$\text{Ptpy}_4(\text{OCOCH}_3)_2$ (s. Fig. 4),

wurde in Wasser und in Chloroform gemessen. Auch hier verschiebt sich die Kurve bei der Bildung des echten Salzes in Wasser gegenüber der des Pseudosalzes in Chloroform.

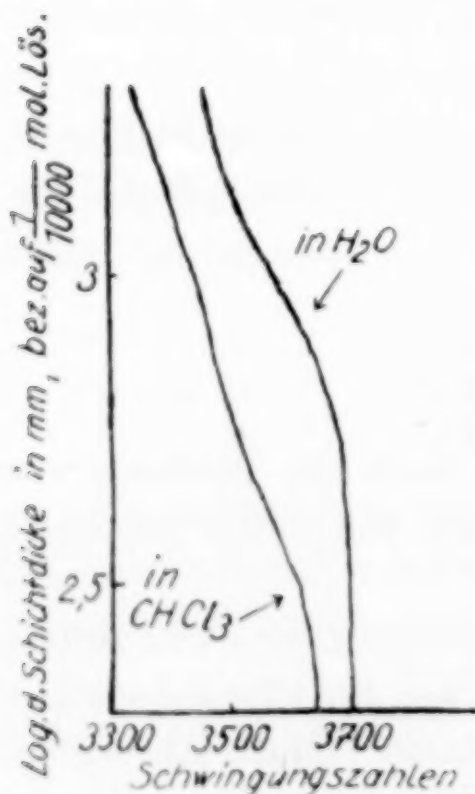


Fig. 4.

Tetrapyridin-platinacetat
 $\text{Ptpy}_4(\text{OCOCH}_3)_2$.

Tetradimethylamin-platin-pikrat wurde in Aceton ($\frac{1}{1000}$ -mol.) und in Aceton-Äther (1:10; $\frac{1}{25000}$ -mol.) gemessen. Die Absorption des reinen Acetons liegt bei etwa 3100 und spielt im charakteristischen Bereich von 2200 bis 2800 keine Rolle. Der Äther, der die ψ -Form begünstigt, verursacht also eine sehr deutliche Verschiebung der Kurven (s. Fig. 5).

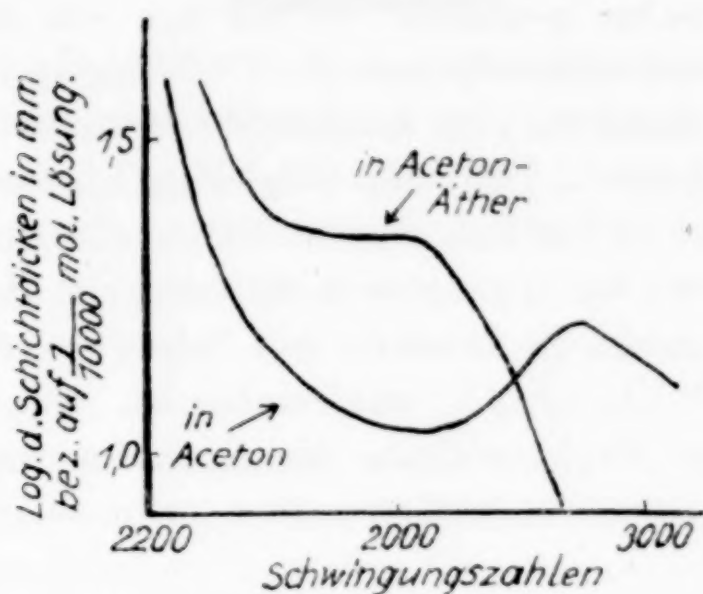


Fig. 5. Tetradiäthylamin-platin-pikrat.

Tetradiäthylamin-platinpikrat wurde in Äthylalkohol ($1/10000$ -mol.), in Methylalkohol ($1/20000$ -mol.) und in Äther + Methylalkohol (10:1, $1/20000$ -mol.) gemessen (vgl. Fig. 6). Die Kurven der beiden

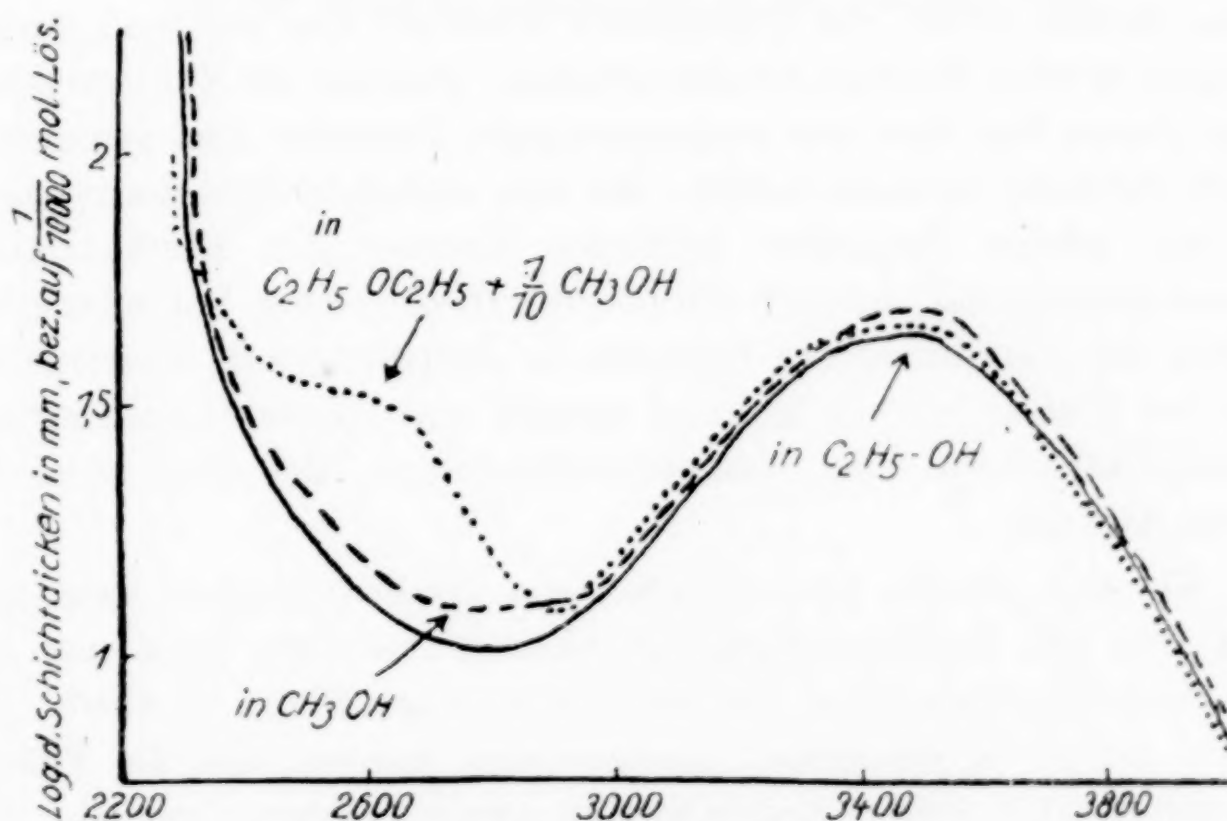


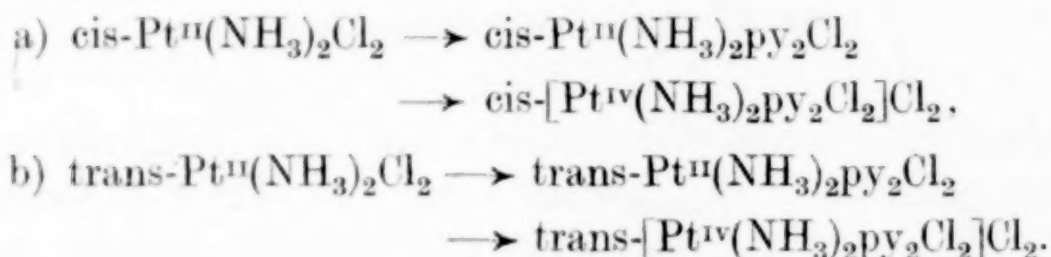
Fig. 6. Tetradiäthylamin-platin-pikrat.

Alkohol-Lösungen sind, wie zu erwarten, einander sehr ähnlich, und gleichen beide der Kurve der wäßrigen Pikrinsäurelösung¹⁾. Charakteristisch verschieden davon ist die Kurve im Methylalkohol-Äthergemisch, weil darin viel Pseudosalz erhalten bleibt.

¹⁾ Nach BUTTLE u. HEWITT, Journ. chem. Soc. 95 (1909), 1758.

Zusammenfassung.

Die Platintetramminsalze, z. B. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, können nicht, wie A. WERNER annahm, plan konfiguriert sein, weil das nahe verwandte Äthylenderivat, $\text{PtN}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2)_3\text{Cl}_2$, nicht zwei durch die Äthylenbrücke verbundene Stickstoffatome in trans-Stellung besitzen kann. Auch die symmetrisch tetraedrische Konfiguration ist unmöglich, weil damit die Isomerie von Salzen wie die der cis- und trans-Chloride, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{py}_2\text{Cl}_2$, unvereinbar ist. Die unsymmetrisch-tetraedrische oder bisphenoidische Konfiguration könnte zwar die Existenz dieser Isomeren erklären, aber nicht folgenden einfachen Reaktionsverlauf:



Denn hierbei bleibt der Unterschied zwischen den cis- und trans-Formen in allen Reaktionsstufen erhalten, während die Konfiguration vom planen Bau über das unsymmetrische Tetraeder zum symmetrischen Oktaeder wechseln müßte. Mit dem einfachen Reaktionsverlauf ist ein solcher doppelter radikaler Wechsel der Konfiguration ebenso unvereinbar, wie mit den neueren theoretischen Vorstellungen, welche die Anordnung der Liganden in Beziehung zum Elektronenbau des Zentralatoms setzen und deshalb eine möglichst gleichartige Konfiguration für alle Komplexverbindungen desselben Zentralatoms fordern.

Mit dem planen, tetraedrischen und bisphenoidischen Bautypus sind aber alle Konfigurationsmöglichkeiten erschöpft, wenn man an der Koordinationszahl 4 für das zweiwertige Platin festhält. In dieser Arbeit ist demgemäß nachgewiesen worden, daß die Platintetramminsalze sechs koordinativ gebundene Gruppen besitzen. Sie sind keine echten Salze $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, sondern Pseudosalze $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$. Letztere sind aber äußerst instabil; denn sie gehen in Wasser und ähnlichen Lösungsmitteln durch deren aktive Beteiligung in echte Salze $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{solv})_2]\text{X}_2$ über. Die Pseudosalze und die Kationen der echten Salze besitzen also beide sechs innerkomplex gebundene Gruppen und sind deshalb oktaedrisch konfiguriert.

Nur in Lösungsmitteln von sehr geringer Solvations- und Dissoziationskraft werden die Pseudosalze zum Teil unverändert gelöst.

Dies ergibt sich aus den für die Lösungen echter Salze zu niedrigen Leitfähigkeitswerten in Pyridin, sowie aus der optischen Untersuchung; denn die Lösungen der Tetramminsalze in Chloroform und Äther absorbieren anders als in Wasser, Alkohol und Aceton; und schließlich auch daraus, daß die Stabilität der Haloid-salze vom Jodid über das Bromid zum Chlorid steigt; denn diese inverse Reihenfolge findet sich nach W. BILTZ und EPHRAIM nur bei Pseudosalzen.

Entsprechend der chemisch-aktiven Beteiligung der Lösungsmittel ist auch ein und dasselbe Salz in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden haltbar: die solvatisierten echten Salze $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ sind beständig, die Pseudosalze $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$ dagegen unbeständig und gehen leicht unter Verlust von 2 Molekülen Ammin in die Diamminverbindungen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ über.

Leipzig, *Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1929.

Über Subhaloide der Homologen des Quecksilbers.

Von G. v. HEVESY und E. LÖWENSTEIN.

Die Anlagerung des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls an sein Ion läßt sich bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen nur in wenigen Fällen beobachten. So hat die genauere Untersuchung der im Silbercoulometer vor sich gehenden Vorgänge zur Erkenntnis geführt, daß, falls keine besonderen Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, durch Anlagerung von Silberatomen an Silberione in geringem Ausmaße Ag_2^+ -Ionen entstehen. Viel ausgeprägter tritt dieselbe Erscheinung auf, wenn Silber mit einer Lösung von Silberfluorid in Berührung kommt, und bekanntlich läßt sich, wie zuerst GUNTZ¹⁾ und WÖHLER²⁾ gezeigt haben, ein wohldefiniertes Silbersubfluorid isolieren. In weitestem Umfange läßt sich jedoch diese Erscheinung bei der Einwirkung von Metallen auf geschmolzene Elektrolyte beobachten. Sie wurde von R. LORENZ entdeckt, der auch ihre große Bedeutung für den ungünstigen Verlauf von Schmelzelektrolysen erkannte, und Wege gewiesen hat, die es ermöglichen, sowohl die „Metallnebel“-Bildung zu unterbinden, wie auch deren ungünstige Wirkung auf die Elektrolysenausbeute auszuschalten. Was die Natur der Metallnebel betrifft, so kamen LORENZ, HEVESY und WOLF³⁾ gelegentlich einer Untersuchung der Löslichkeit von Blei in geschmolzenem Bleichlorid, sowie deren Zurückdrängung durch Zusatz von Kaliumchlorid, zum Ergebnis, daß die Metallnebel Additionsprodukte des Metalles sind. Unter Einwirkung von geschmolzenem Blei auf das geschmolzene Bleichlorid entstehen Verbindungen von der Form $\text{Pb}_n \cdot \text{PbCl}_2$. Ähnlich wie Jod mit Jodkalium ein komplexes Anion bildet, so bilden sich bei der Einwirkung von Blei auf Bleichlorid komplexe Kationen. Diese Verbindungen zerfallen leicht, insbesondere beim Erstarren der Schmelze nach der Formel $\text{Pb}_n \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Pb}_n + \text{PbCl}_2$. Die Ergebnisse, die A. W. ATEN⁴⁾ bei der eingehenden Untersuchung des Ver-

¹⁾ L. GUNTZ, Compt. rend. 110 (1890), 1337, 112 (1891), 861.

²⁾ L. WÖHLER u. G. RODEWALD, Z. anorg. Chem. 61 (1909), 54.

³⁾ R. LORENZ, G. v. HEVESY u. E. WOLF, Z. phys. Chem. 76 (1911), 732; vgl. auch G. v. HEVESY, Z. f. Elektrochem. 15 (1909), 530.

⁴⁾ A. H. W. ATEN, Z. phys. chem. 73 (1910), 593.

haltens der Lösungen von Cadmium in geschmolzenem Cadmiumchlorid erhielt, sprachen für die Richtigkeit dieser Anschauung, für die kürzlich EITEL und LANGE¹⁾ weitere wichtige Beweise erbringen konnten. Sie zeigten durch eine ultramikroskopische Untersuchung die Abwesenheit von Kolloidteilchen im Bleinebel, und konnten dies auch thermodynamisch begründen.

Gelegentlich von Versuchen, einige seltene Metalle darzustellen, haben wir die Erscheinung der Metallnebelbildung sehr störend empfunden, und dies veranlaßte uns, unsere Aufmerksamkeit dieser Frage erneut zuzuwenden. Wir haben zunächst die Frage untersucht, wie in der Nebenreihe der zweiten Vertikalkolonne des periodischen Systems die Löslichkeit des Metalls in der Schmelze der Chloride sich ändert und wie sie durch Änderung des Anions beeinflußt wird. Wir haben diese Reihe deshalb gewählt, weil sie das Element enthält, das am ausgeprägtesten zur Subhaloidbildung neigt, das Quecksilber.

Wir gehen zunächst vom System Quecksilber-Sublimat aus. Beim Zusammenschmelzen dieser Substanzen nimmt 1 Mol Sublimat 1 Mol Quecksilber auf. Beim Erstarren bleibt das Quecksilber am Quecksilberion des Sublimats angelagert. Es entsteht das Subchlorid: Kalomel. Wir führen denselben Versuch mit Cadmium und Cadmiumchlorid aus. Bei 600° finden wir in guter Übereinstimmung mit den Versuchen von ATEN²⁾, daß 1 Mol Cadmiumchlorid 0,18 Mol Cadmiummetall aufnimmt. Mit zunehmender Temperatur kann sich mehr Cadmium an Cadmiumchlorid anlagern, bei 635° sind nach ATEN 19,5 Mol Cadmium in 100 Mol CdCl_2 gelöst. Beim Erstarren der Schmelze entsteht jedoch keine dem Kalomel entsprechende Verbindung, sondern ein Zerfall der einheitlichen Schmelze in Chlorid und Metallkügelchen, deren Größe mit der Abkühlungsgeschwindigkeit variiert. Mit abnehmender Kationengröße — beim Übergang von Hg^{++} zum Cd^{++} — nimmt die Anlagerungstendenz des Metalls an die Kationen des geschmolzenen Salzes ab, und die Fähigkeit des Kations, das angelagerte Atom im Kristallgitter zu halten, hört auf. Geht man jetzt vom Cd^{++} zum Zn^{++} , so bewirkt die weitere Verringerung der Kationengröße, daß auch die Anlagerungsfähigkeit des Kations in geschmolzenem Zustand sehr beträchtlich abnimmt. 1 Mol ZnCl_2 löst bei 500° nur noch $9 \cdot 10^{-4}$ g-Atom Zink. Daß die Erscheinung der Nebelbildung sowie deren störende Wirkungen auch im ZnCl_2

¹⁾ W. EITEL u. B. LANGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 171 (1928), 168.

²⁾ A. H. W. ATEN, l. c.

nachgewiesen wurden, steht mit dem obigen Ergebnis nicht im Widerspruch. Schon eine minimale Löslichkeit des Zinks genügt ja, eine solche Wirkung hervorzurufen. Die durch Titration im Schmelzfluß ermittelte Löslichkeit des Bleis im Chlorblei beträgt ja gleichfalls weniger als 0,1%, und diese minimalen Mengen genügen bereits, die Ausbeute der Elektrolyse sehr wesentlich herunterzusetzen.

Die obigen Überlegungen führen zur Auffassung, daß im Schmelzfluß der Lösungen von Cadmium in Cadmiumchlorid ein Gemisch von Cadmichlorid und Cadmochlorid (Cd_2Cl_2) vorliegt. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich die Zusammensetzung der Schmelze zugunsten des CdCl_2 , und beim Erstarren zerfällt die Anlagerungsverbindung in Metall und CdCl_2 . Es entsteht das eigenartige Gemisch von Salz und feinverteiltem Metall, das LORENZ und EITEL treffend als Pyronephelit bezeichnen¹⁾. Daß sich beim Erstarren der Lösung von Cadmium in Cadmiumchlorid kein Cadmochlorid als stabile Phase abscheidet, konnte ATEN durch Aufnahme der Schmelzkurven des Systems CdCl_2 -Cd zeigen. Er bemerkt auch, „daß damit keineswegs bewiesen ist, daß in der Flüssigkeit kein CdCl besteht. Aus der Lage der Löslichkeitskurve von CdCl_2 könnte man sogar schließen, daß sich in der Flüssigkeit aus $\text{Cd} + \text{CdCl}_2$ CdCl bildet.“ — Die Analogie zwischen dem Mercurochlorid und Cadmochlorid zeigt sich auch darin, daß dieselben Faktoren, welche die Bildung von Cadmochlorid verhindern, auch die Entstehung des Mercurochlorids unterbinden. Wie zuerst von LORENZ erkannt, verhindern Salzzusätze die Nebelbildung. Wir finden für den Rückgang der Löslichkeit des Cadmiums in der CdCl_2 -Schmelze mit zunehmendem KCl-Zusatz die in der Tabelle 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Cadmium in $\text{CdCl}_2 + \text{KCl}$.

Zusammensetzung der Schmelze		g-Atome Cd gelöst in einem g-Mol CdCl_2 bei 900°
Mol CdCl_2	Mol KCl	
10	1	0,219
1	1	0,045
1	4	0,015

Noch wirksamer ist der Zusatz zweiwertiger Chloride auf die Löslichkeit des Cadmiums. Setzt man zu 10 Mol CdCl_2 1 Mol MgCl_2 , so beträgt die Löslichkeit des Cadmiums bei 800° nur noch 0,13 g-

¹⁾ R. LORENZ u. W. EITEL, Pyrosole, Leipzig 1926.

Atom Jod in 1 Mol CdCl_2 , und das Ersetzen von 1 Mol MgCl_2 durch 1 Mol CaCl_2 genügt, um die Löslichkeit des Cadmiums praktisch gänzlich zurückzudrängen.

Tabelle 2 zeigt die Löslichkeit des Cadmiums in seinen geschmolzenen Halogeniden. Die Löslichkeit nimmt in der Reihenfolge vom Chlorid zum Jodid ab, wobei in Einklang mit dem gesamten Verhalten der Verbindungen dem Übergang vom Bromid zum Jodid ein größerer Unterschied entspricht, wie dem Übergang vom Chlorid zum Bromid. Die Ermittlung der Löslichkeit des Cadmiums im Cadmiumfluorid scheiterte daran, daß wir kein geeignetes Gefäßmaterial gefunden haben, in dem wir das erst bei etwa 1200° schmelzende CdF_2 in der Gegenwart von Cadmium längere Zeit hindurch erhitzen konnten. Die Möglichkeit, daß das Cadmofluorid auch im festen Zustand existenzfähig ist, läßt sich deshalb nicht ausschließen.

Tabelle 2.

Löslichkeit des Cadmiums in seinen Halogeniden.

Substanz	g-Atom Cd in einem g-Mol Salz gelöst	t°
$\text{CdCl}_2 + \text{Cd}$	0,1814	600
$\text{CdBr}_2 + \text{Cd}$	0,1621	600
$\text{CdJ}_2 + \text{Cd}$	0,0646	600

Für den Rückgang der Löslichkeit des Quecksilbers in der Sublimatschmelze finden wir ein analoges Verhalten. Infolge des hohen Dampfdruckes des Quecksilbers diene hier als Zusatz statt reinem KCl ein tiefschmelzendes eutektisches Gemisch von KCl und LiCl. Die Anlagerungswärme (q) der Formel $\text{Hg} + \text{Hg Halogen}_2 = \text{Hg}_2 \text{ Halogen}_2 + q$ beträgt fürs Chlorid 9100, fürs Bromid 8400, fürs Jodid dagegen nur 3600 cal. Dieser Abstufung entsprechend läßt sich die Bildung von Mercurojodid durch Alkalichloridzusatz, wie aus Tabellen 3 und 4 ersichtlich, am leichtesten verhindern. Ja, es ent-

Tabelle 3.

Löslichkeit von Hg in $\text{HgCl}_2 + \text{LiCl} + \text{KCl}$ (Eutektikum) bei 500° .

Zusammensetzung der Schmelze		g-Atome im g-Mol HgCl_2 gelöst
Mole HgCl_2	Mole Li + KCl	
1	0	1
1	4	0,456
1	10	0,304
1	20	0,102

steht beim Zusammenschmelzen des Mercurijodids mit Quecksilber gar nicht quantitativ Mercurojodid, während die Einwirkung von Quecksilber auf Sublimat quantitativ Kalomel liefert (Tabelle 5).

Tabelle 4.

Löslichkeit von Hg in $\text{HgJ}_2 + \text{LiJ}$ bei 400° .

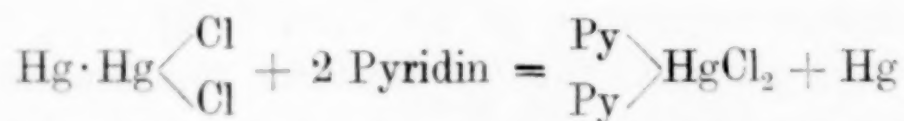
Zusammensetzung der Schmelze		g-Atome Hg im g-Mol HgJ_2 gelöst
Mole HgJ_2	Mole LiJ	
10	1	0,367
5	1	0,311
1	2	0,046
1	5	—
1	10	—

Tabelle 5.

Löslichkeit von Quecksilber in den geschmolzenen Halogeniden bei 350° .

Substanz	g-Atome Hg in einem g-Mol Salz gelöst
$\text{HgCl}_2 + \text{Hg}$	1
$\text{HgJ}_2 + \text{Hg}$	0,504

Auch in wäßrigen Lösungen läßt sich bei Gegenwart von viel KCl das Kalomel in Sublimat und Quecksilber zerlegen, desgleichen durch Zusatz von Pyridin, Phenol oder Anilin. Die letzterwähnten Feststellungen veranlaßten ja WERNER, die Mercuroverbindungen als Anlagerung von Quecksilber an das Mercurisalz aufzufassen und deren Zerfall durch Pyridinzusatz durch das Schema:



zu deuten.

Die die Löslichkeit zurückdrängende Wirkung der Salzzusätze rührt vermutlich davon her, daß die Kationen des lösenden Salzes, z. B. des Cadmiumhalogenids, durch den Zusatz von KCl usw. in ein komplexes Anion übergeführt werden, und damit die Fähigkeit, Metallatome zu addieren, verlieren. Von den untersuchten Salzzusätzen zeigten sich die mit zweiwertigen Kationen am wirksamsten.

Die Frage, die sich zunächst aufdrängt, ist die nach dem Zusammenhang zwischen Anlagerungsfähigkeit des Metalles und der Größe des Kations, an das die Anlagerung stattfindet. Sie wird durch die Zahlen der Tabelle 6 beantwortet. Sie enthält für den Fall der

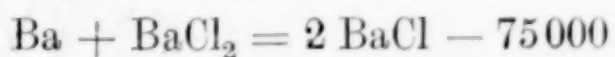
Chloride die scheinbare Ionengröße nach GOLDSCHMIDT, die in Atomprozent angegebene Löslichkeit in der Schmelze, sowie eine Angabe, ob im kristallisierten Zustand eine Subverbindung oder ein Pyronephelit vorliegt.

Tabelle 6.

	Kationengröße in Å	At.-% Metall angelagert im Schmelzfluß	Die Subchloridverbindung ist im kristallisierten Zustand
HgCl ₂	1,12	100	Stabil (Subchlorid)
CdCl ₂	1,03	20	Instabil (Pyronephelit)
ZnCl ₂	0,83	0,9 · 10 ⁻⁴	Instabil (Pyronephelit)
MgCl ₂	0,78	0	—

Aus den obigen Ausführungen dürfte es eindeutig hervorgehen, daß es sich im Falle der Cadmiumnebel um Cadmoverbindungen handelt, die aber nur im geschmolzenen Zustande, und dort auch nur mit Cadmiumchlorid verdünnt, existenzfähig sind. In einer soeben erschienenen Mitteilung berichten MAGNUS und HEYMANN¹⁾, daß die Verteilung von Cadmium zwischen geschmolzenem Wismut und geschmolzenem Cadmiumchlorid nach dem NERNST'schen Verteilungssatz erfolgt, und schließen daraus, daß das Cadmiummetall sich einatomig in der Schmelze löst. Diese Folgerung steht in bester Übereinstimmung mit unseren Resultaten.

Von den Elementen der Hauptreihe der zweiten Kolumne des periodischen Systems kann man, wie das von L. WÖHLER²⁾ beim Calcium gezeigt worden ist, durch Abschrecken der Chlorürschmelze das Subchlorid auch in festem Zustand gewinnen, und ein ähnliches Verhalten des Bariumchlorürs geht insbesondere aus den Arbeiten von GUNTZ³⁾ sowie HABER und TOLLOCZKO⁴⁾ hervor. Die letztgenannten haben aus experimentell ermittelten Potentialwerten die Wärmetönung der Reaktion $\text{Ba} + \text{BaCl}_2 = 2\text{BaCl}$ zu + 34600 cal ermittelt. Es ist nicht erwiesen, daß es sich auch hier um ein Anlagerungsprodukt (Ba_2Cl_2) handelt, der große Unterschied zwischen der obigen und der von GRIMM und HERZFELD⁵⁾ berechneten Wärmetönung



spricht jedoch dafür, daß das von HABER und TOLLOCZKO gewonnene Bariumchlorür gleichfalls eine Anlagerungsverbindung (Ba_2Cl_2) ist.

¹⁾ A. MAGNUS u. E. HEYMANN, Naturw. 17 (1929), 931.

²⁾ L. WÖHLER u. C. RODEWALD, Z. anorg. Chem. 61 (1909), 54.

³⁾ L. GUNTZ, Compt. rend. 136 (1903), 749; Chim. et Ind. 21 (1929), 458.

⁴⁾ F. HABER u. ST. TOLLOCZKO, Z. anorg. Chem. 41 (1909), 407.

⁵⁾ H. G. GRIMM u. K. F. HERZFELD, Z. Physik 19 (1923), 159.

Daß die Subverbindungen der seltenen Erden (SmCl_2 , EuCl_2 , YbCl_2) keine Anlagerungsverbindungen sind, konnten neuerdings KLEMM¹⁾ sowie JANTSCH und seine Mitarbeiter²⁾ zeigen.

Es zeigt der Vergleich der Löslichkeit des Cadmiums in den verschiedenen Cadmiumhalogeniden eine Zunahme der Löslichkeit mit abnehmender Anionengröße. Bei der Darstellung der obigen Metalle durch elektrolytische oder chemische Reduktion wird demnach die Auflösung des Metalls in der Schmelze im Falle der Jodide am wenigsten stören, und als Zusätze wären Salze mehrwertiger Kationen binären Salzen vorzuziehen.

Experimentelles.

Die zur Verwendung gelangten Jodide und Bromide (bis auf das HgJ_2) sind synthetisch aus den Elementen durch Erhitzen in einem zugeschmolzenen Quarzglasrohr erzeugt worden. Die wasserfreien Chloride wurden durch Erhitzen der wasserhaltigen Salze im Salzsäurestrom dargestellt. Die zur Verwendung gelangten Ausgangsprodukte wurden durch Kristallisation bzw. Destillation gereinigt. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde das geschmolzene Salz mit einem Überschuß des Metalls in abgeschlossenen, vorher evakuierten bzw. mit Stickstoff gefüllten Glas- bzw. Quarzglasröhren 12 bis 24 Stunden lang in einem elektrischen Schüttelofen erwärmt und dann einer plötzlichen Abschreckung unterworfen. Die analytische Ermittlung des Halogengehaltes erfolgte auf dem Wege der elektrometrischen Titration, der Metallgehalt wurde elektroanalytisch oder gravimetrisch ermittelt.

Zusammenfassung.

Beim Auflösen von Cadmium in geschmolzenem Cadmiumchlorid entsteht ein Cadmochlorid (Cd_2Cl_2), das dem Kalomel gänzlich analog ist. Die Verbindung zerfällt beim Erstarren. Analoge Verbindungen bilden die übrigen Cadmiumhalogenide. Die Anlagerungstendenz des Metalles an das Kation der Schmelze wächst in der II. Nebenreihe des periodischen Systems mit Zunahme der Größe des Kations und Abnahme des Anions. Es wird gezeigt, daß man die Bildung von Mercuroverbindungen aus Quecksilber und Mercurisalzschmelze ebenso durch den Zusatz von Alkalihalogeniden u. dgl. verhindern kann, wie die Bildung der Cadmosalze. Die Verhinderung der Subhaloidbildung gelingt am leichtesten bei den am wenigsten stabilen Jodiden.

¹⁾ W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 181, 184 (1929), 345.

²⁾ G. JANTSCH, H. ALBER u. H. GRUBITSCH, Monatsh. f. Chem. **53** (1929), 305.

Freiburg i. Br., Institut für physikal. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Dezember 1929.

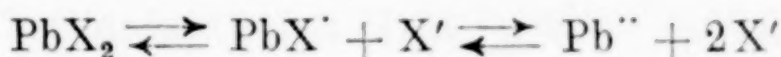
Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen, bei welchen Bromverbindungen des Bleis entstehen.

Von Z. KARAOGLANOV und D. TSCHAWDAROV.

In der Literatur findet man mehrere Angaben, daß bei der elektrolytischen Dissoziation von Bleisalzen zusammengesetzte Bleikationen entstehen, und daß sich solche Kationen an manchen Fällungsvorgängen beteiligen. So fand L. CARIUS¹⁾, daß unter bestimmten Bedingungen Bleiverbindungen vom Typus $\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{COO} \\ \text{X} \end{smallmatrix}$ entstehen.

A. DITTE²⁾ und G. ANDRÉ³⁾ fanden, daß bei der gegenseitigen Einwirkung von Bleihalogeniden und Alkalihydraten wasserunlösliche Stoffe entstehen, die das betreffende Halogen enthalten. D. STRÖMHOLM⁴⁾, W. HERZ⁵⁾ und W. DOMINIK⁶⁾ usw. haben die unter solchen Bedingungen entstandenen Stoffe ausführlicher studiert.

C. L. VON ENDE⁷⁾ und W. BÖTTGER⁸⁾ haben bewiesen, daß die elektrolytische Dissoziation von Bleihalogeniden nach folgenden zwei Stufen erfolgt:



und daß die Konzentration der zusammengesetzten Bleiionen (PbX') in den gesättigten wäßrigen Lösungen dieser Elektrolyte bedeutend ist. LAROURÉ, ENGELHARDT⁹⁾, FIELD¹⁰⁾, POGGIALE¹¹⁾, HERTY¹²⁾,

¹⁾ L. CARIUS, Annalen der Chemie **125** (1863), 87.

²⁾ A. DITTE, Compt. rend. **1** (1881), 1454; **1** (1882), 1180.

³⁾ G. ANDRÉ, Compt. rend. **96** (1883), 1, 435; **96** (1883), 1, 1502; **97** (1883), 2, 1302; **104** (1887), 1, 359.

⁴⁾ D. STRÖMHOLM, Z. anorg. Chem. **38** (1904), 429.

⁵⁾ W. HERZ, Z. anorg. Chem. **68** (1910), 421.

⁶⁾ W. DOMINIK, Chem. Zbl. **1922**, 3, 237.

⁷⁾ C. L. VON ENDE, Z. anorg. Chem. **26** (1901), 129.

⁸⁾ W. BÖTTGER, Z. phys. Chem. **46** (1903), 521.

⁹⁾ ENGELHARDT, Journ. prakt. Chem. **67** (1856), 293.

¹⁰⁾ FIELD, Chem. News. **67** (1893), 157.

¹¹⁾ POGGIALE, Compt. rend. **20** (1845), 1180.

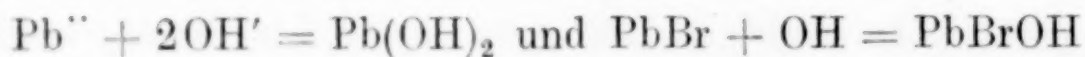
¹²⁾ HERTY, Am. Chem. Journal **18**, 290.

V. THOMAS¹⁾, THORPE²⁾, G. STARK³⁾, F. MATHES⁴⁾, K. MÖNKENMEYER⁵⁾ untersuchten die zahlreichen gemischten Bleihalogenide, welche unter verschiedenen Umständen gebildet werden.

C. BLOMBERG⁶⁾ nimmt an, daß bei der elektrolytischen Dissoziation des Bleiacetats komplexe Kationen und Anionen entstehen. R. WEINLAND⁷⁾ und Mitarbeiter kommen auch zu dem Schluß, daß in den Lösungen der zahlreichen komplexen Bleiverbindungen, die sie erhalten haben, sich verschiedene komplexe Bleikationen befinden. N. DEMASSIEUX⁸⁾ und MATHIEU⁹⁾ haben Verbindungen vom Typus $(\text{PbX})_2\text{CO}_3$ und $(\text{PbX})_2\text{C}_2\text{O}_4$ isoliert und röntgenoskopisch untersucht.

Diese zahlreichen Arbeiten über die erwähnten Bleiverbindungen sind von verschiedenen Standpunkten ausgeführt worden, infolgedessen sind die Schlüsse der verschiedenen Verfasser über die chemische Natur der Produkte wesentlich verschieden.

Es war nun von Interesse, die Frage von einem einheitlichen Standpunkt aus anzufassen und zu untersuchen, ob das Vorhandensein von zusammengesetzten Bleikationen in den Lösungen von Bleisalzen sich aus den Fällungsvorgängen, an denen sich diese Salze beteiligen, ermittelt werden kann. Denn wenn z. B. in der Lösung von Bleibromid außer den Kationen Pb^{++} noch die Kationen PbBr^+ vorhanden sind, so könnte man erwarten, daß beim Zusatz von Schwefelsäure außer dem Hauptvorgang $\text{Pb}^{++} + \text{SO}_4^{--} = \text{PbSO}_4$ sich auch der Vorgang $2\text{PbBr}^+ + \text{SO}_4^{--} = (\text{PbBr})_2\text{SO}_4$ abspielen wird, oder wenn zu derselben Lösung Hydroxylionen zugesetzt werden, sich die Vorgänge



abspielen würden usw.

In der vorliegenden Arbeit stellten wir uns die Aufgaben: 1. die chemische Natur des Produktes festzustellen, welches bei der gegen-

¹⁾ V. THOMAS, Compt. rend. **126** (1898), 1349; **128** (1899), 1234.

²⁾ THORPE, Am. Chem. Journal **1888**, 232.

³⁾ G. STARK, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 173.

⁴⁾ F. MATHES, Z. Krystallogr. **54** (1915), 527.

⁵⁾ K. MÖNKENMEYER, Z. Krystallogr. **45** (1908), 609.

⁶⁾ C. BLOMBERG, Z. Elektrochem. **21** (1915), 437.

⁷⁾ R. WEINLAND, Z. angew. Chemie **34** (1921), 354; Ber. d. chem. Ges. **55** (1922), 2219 u. 2706; **57** (1924), 1508; Z. anorg. u. allg. Chem. **129** (1923), 243; **150** (1925), 35.

⁸⁾ N. DEMASSIEUX, Compt. rend. **185** (1927), 460; **189** (1929), 333, 428, 535.

⁹⁾ MATHIEU, Compt. rend. **189** (1929), 563.

seitigen Einwirkung von Bleiacetat- und Alkalibromidlösungen entsteht und 2. in den Mechanismus der Fällungsvorgänge einzudringen, bei welchen sich Bleisalze beteiligen. Unsere Versuche wurden in großen Zügen folgendermaßen ausgeführt: die Bleisalzlösung wird mit der Lösung des Fällungsmittels unter bestimmten Bedingungen hinsichtlich Konzentration der Lösungen, Temperatur, Fällungsdauer usw. gemischt, der Niederschlag über Nacht stehen gelassen, dann filtriert, sorgfältig ausgewaschen, bei 50—60° oder bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und untersucht.

Die Menge des Bleis bestimmten wir als Bleisulfat und diejenige des Broms als Silberbromid. Für diesen Zweck wurde eine abgewogene Menge des Präparats in Salpetersäure gelöst, mit dem betreffenden Fällungsmittel gefällt, der Niederschlag quantitativ verarbeitet und gewogen. — Die Menge der OH-Gruppe bestimmten wir titrimetrisch, indem eine feingepulverte und gewogene Menge des Stoffes mit etwa 200 cm³ Wasser erhitzt, dann mit bestimmter Menge 0,1 n-H₂SO₄ lange Zeit gekocht und die überschüssige Säure mit 0,1 n-NaOH titriert wurde.

I. Produkte, welche bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen Bleiacetat und Bromionen entstehen.

Ein Nachforschen in der Literatur zeigt unzweifelhaft, daß man über die chemische Natur des Produkts, welches bei der Reaktion zwischen Bleiacetat- und Bromionenlösung ausfällt, nicht ganz im klaren¹⁾ ist. Unsere Versuche zur Klärung dieser Frage sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

In Tabelle 1 sind die Bedingungen angegeben, bei welchen die Fällungsvorgänge ausgeführt worden sind. Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß bei den Versuchen 1 und 2 die Lösungen von Bleiacetat verschiedene Konzentrationen haben und mit gleich konzentrierten Lösungen von Kaliumbromid bei gewöhnlicher Temperatur gefällt sind. Bei den folgenden Versuchen sind essigsäure Lösungen von Bleiacetat mit Lösungen von KBr oder NaBr gefällt. Bei den Versuchen 11—20 sind Lösungen von KBr mit essigsäuren Lösungen gefällt und zuletzt sind bei den Versuchen 21—25 Lösungen von Bleiacetat mit Bromwasserstoffsäure gefällt.

¹⁾ Siehe GMELIN-KRAUT's Handbuch der anorg. Chemie Bd. IV, Abt. 2, (1922), 368; C. GARRARD, Z. anorg. Chem. 25 (1900), 273; W. HERZ u. M. HELLEBRANDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 130 (1923), 188 usw.

Tabelle 1.

Nr.	Fällungslösung						Fällungsmittel						Gefällt bei Tem- peratur in ° C
	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in g	KBr in g	CH_3COOH in g	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in g	CH_3COOK in g	H_2O in cm^3	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in g	KBr in g	NaBr in g	HBr in g	CH_3COON in g	H_2O cm^3	
1	5	—	—	—	—	200	—	5	—	—	—	100	18
2	10	—	—	—	—	200	—	5	—	—	—	100	18
3	19	—	0,1	—	—	300	—	13	—	—	—	200	18
4	19	—	0,1	—	—	300	—	—	12	—	—	200	18
5	19	—	2,0	—	—	500	—	13	—	—	—	200	18
6	19	—	2,0	—	5	500	—	13	—	—	—	200	18
7	19	—	2,0	—	—	500	—	—	15	—	—	200	18
8	19	—	2,0	5	—	500	—	—	15	—	—	200	18
9	19	—	5,0	—	—	500	—	13	—	—	—	200	100
10	19	—	10,0	—	—	500	—	13	—	—	—	200	18
11	—	13	—	5	—	200	19	—	—	—	2	200	18
12	—	13	—	—	—	200	19	—	—	—	2	500	18
13	—	13	—	—	—	200	19	—	—	—	10	500	18
14	—	13	—	—	—	200	19	—	—	—	15	500	18
15	—	13	—	—	—	200	19	—	—	—	10	500	18
16	—	13	—	—	—	200	38	—	—	—	10	500	18
17	—	13	—	—	—	200	19	—	—	—	10	500	18
18	—	13	—	—	—	200	38	—	—	—	10	500	18
19	—	13	—	—	—	200	19	—	—	—	10	500	18
20	—	13	—	—	—	200	38	—	—	—	10	500	100
21	19	—	—	—	—	300	—	—	—	2	—	100	18
22	19	—	—	—	—	300	—	—	—	4	—	100	18
23	19	—	—	—	—	300	—	—	—	8	—	100	18
24	19	—	—	—	—	300	—	—	—	16	—	100	18
25	38	—	—	—	—	300	—	—	—	8	—	100	18

Hinsichtlich der Fällungsdauer gilt das folgende: Bei den meisten Versuchen wurde das Fällungsmittel zu der klaren Fällungslösung filtriert und während dem Fällen mit einem Glasstab stets gerührt. Bei den Versuchen 11—16 wurde der Fällungsvorgang sehr langsam (eine Fällung 50 Min.) ausgeführt und bei den Versuchen 4, 10, 19 und 20 wurde das Fällungsmittel auf einmal zu der fällenden Lösung zugesetzt.

Die Niederschläge wurden mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nur die Abscheidungen von den Versuchen 10, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 wurden mit 1,5%iger Essigsäure gewaschen, um zu sehen, ob beim Waschen Hydrolyse stattfindet.

Bei der Ausführung des Fällungsvorganges beobachtet man die folgenden Erscheinungen. Wenn die Fällung mit verhältnismäßig konzentrierten und schwach angesäuerten Lösungen ausgeführt wird, so bildet sich erst ein amorpher Niederschlag, der sich beim Rühren

löst; dann bildet sich ein beständiger amorpher Niederschlag, welcher zuletzt langsam in den Kristallzustand übergeht. Sind aber die Lösungen verdünnter, stärker angesäuert, oder erhitzt, so fängt die Niederschlagsbildung nicht gleich nach dem Zusatz des Fällungsmittels an, sondern die Flüssigkeit bleibt eine Zeitlang klar, und erst dann scheidet sich aus ihr gleich im Kristallzustand ein Niederschlag ab.

In der Tabelle 2 sind die Resultate der quantitativen Untersuchung der Präparate angegeben, welche bei den in der Tabelle 1 angegebenen Bedingungen dargestellt sind und dieselbe Reihenfolge haben. Berücksichtigt man die theoretischen Zahlen für die Zusammensetzung der folgenden drei Bleiverbindungen:

	PbBr_2	$\begin{array}{c} \text{Pb} \begin{array}{l} \nearrow \text{Br} \\ \searrow \text{O} \\ \nearrow \text{Br} \end{array} \\ \text{Pb} \end{array}$	Pb(OH)Br
Br	43,55%	27,08%	26,28%
Pb	56,45	70,21	68,13
OH	—	—	5,59

Tabelle 2.

Nr.	Br in %	Pb in %	OH in %	Nr.	Br in %	Pb in %	OH in %
1	26,70	—	5,32	14	26,37	68,00	—
2	26,63	—	5,08	15	26,49	—	—
3	26,52	—	—	16	26,33	—	—
4	26,33	—	5,27	17	26,37	—	—
5	26,92	67,45	4,85	18	26,24	—	—
6	26,80	67,44	5,04	19	26,57	—	5,14
7	27,00	67,21	5,20	20	26,27	—	—
8	26,65	67,43	5,02	21	26,54	—	5,38
9	26,22	67,09	5,47	22	26,46	—	5,10
10	26,23	67,93	5,53	23	43,32	—	0
11	26,36	67,71	5,33	24	43,59	—	0
12	26,42	67,78	5,21	25	27,96	—	4,77
13	26,40	67,49	4,97				

so folgt aus den Tabellen 1 und 2, daß je nach den Fällungsbedingungen die Präparate nicht ganz gleich zusammengesetzt sind. Das erhaltene Produkt entspricht der Verbindung Pb(OH)Br :

1. Wenn die Bleiacetatlösung mit Alkalibromiden gefällt wird (vgl. Versuche 1—20). In diesem Falle hängt die Zusammensetzung des Niederschlags nicht davon ab, ob das Füllen aus neutralen oder essigsauren Lösungen geschieht; ob Bleiacetatlösung mit Alkalibromid gefällt wird oder umgekehrt; ob das Füllen rasch oder langsam erfolgt; ob bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Sieden gefällt wird; ob

das Fällen bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Alkaliacetat geschieht; ob mit verdünnteren oder konzentrierteren Lösungen gefällt wird; ob der Niederschlag mit Wasser oder mit 1,5%iger Essigsäure gewaschen wird.

2. Wenn die Bleiacetatlösung mit Bromwasserstoffsäure gefällt wird und zwar so, daß einem Mol Bleiacetat weniger als ein Mol Bromwasserstoffsäure entspricht (vgl. Versuche 21 und 22).

Wird aber für die Fällung ein Überschuß von Bromwasserstoffsäure verwendet (vgl. Versuche 23 und 24), so entspricht der Niederschlag der Verbindung PbBr_2 . Zuletzt entspricht der bei den Bedingungen des Versuchs 25 gefällte Stoff einer Mischung von Pb(OH)Br und PbBr_2 .

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß die Präparate 11—20 nach ihrer Zusammensetzung am besten der Verbindung Pb(OH)Br entsprechen. Die Angaben für die Zusammensetzung der übrigen Präparate weichen mehr oder weniger von den theoretischen Werten des Bleihydratbromids $[\text{Pb(OH)Br}]$ ab, und zwar ist die gefundene Brommenge größer und die gefundene Bleimenge niedriger als die theoretischen Werte. Die zur Klärung dieser Tatsache angestellten Versuche haben uns gezeigt: 1. daß die Zusammensetzung der Präparate nicht davon abhängt, ob sie bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50—60° getrocknet sind; 2. wenn die Präparate, nachdem sie ausgewaschen und getrocknet sind, mit heißem Wasser digeriert und dann wieder filtriert, ausgewaschen, getrocknet und analysiert werden, so bekommt man für ihren Bromgehalt Zahlen, welche näher dem theoretischen Werte stehen. — Diese und andere Tatsachen führen zu dem Schluß, daß die meisten bei den Bedingungen der Tabelle 1 erhaltenen Präparate von Pb(OH)Br etwas PbBr_2 enthalten.

Weitere Untersuchungen zeigten uns noch, daß die Verbindung Pb(OH)Br etwa 100mal schwerer in Wasser löslich ist, als PbBr_2 ; daß sie auch nach langem Kochen unbedeutend hydrolysiert wird; daß sie sich von der Wirkung der Kohlensäure nicht ändert; daß sie beim starken Erhitzen Wasser abscheidet und daß sie von dem direkten Sonnenlicht schwarz wird, also lichtempfindlich ist.

II. Produkte,

welche bei der Reaktion zwischen Bleinitratlösung und Bromionen entstehen.

Zur Entscheidung der Frage, wie der Fällungsvorgang verläuft, wenn Bleinitratlösung mit Bromwasserstoffsäure oder Kaliumbromid gefällt wird, wurden Versuche bei Innehaltung der in Tabelle 3 ange-

gegebenen Bedingungen ausgeführt. Bei diesen Versuchen wurden die Fällungen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, das Fällungsmittel in dünnem Strahl fließen gelassen, die Niederschläge mit kaltem Wasser ausgewaschen und weiter wie auf S. 275 angegeben, verarbeitet.

Tabelle 3.

Nr.	Fällungslösung					Fällungsmittel		
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in g	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in g	CH_3COOK in g	HNO_3 in g	H_2O in cm^3	HBr in g	KBr in g	H_2O in cm^3
26	16,6	—	—	—	300	2	—	100
27	16,6	—	—	—	300	4	—	100
28	16,6	—	—	—	300	8	—	100
29	16,6	—	—	—	300	—	3	100
30	16,6	—	—	—	300	—	6	100
31	16,6	—	—	—	300	—	12	100
32	16,6	—	—	—	300	—	24	100
33	33,2	—	—	—	300	—	12	100
34	16,6	—	—	1	300	—	12	100
35	16,6	—	—	10	300	—	12	100
36	16,6	—	—	—	600	—	12	100
37	16,6	—	—	—	1200	—	12	100
38	—	19,9	—	5	300	—	12	100
39	—	19,9	—	10	300	—	12	100
40	16,6	—	1	—	300	—	12	100
41	16,6	—	10	—	300	—	12	100

Die Resultate der quantitativen Untersuchung dieser Präparate sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Nr.	Einwage in g	Br in %	OH in %	Nr.	Einwage in g	Br in %	OH in %
26	0,1906	43,58	0	34	0,3187	43,57	0
27	0,3872	43,90	—	35	0,2692	43,73	—
28	0,3023	43,53	—	36	0,3026	43,36	0
29	0,1067	38,73	—	37	0,3074	42,71	—
30	0,3011	43,01	0	38	0,2998	38,23	1,70
31	0,3400	43,43	—	39	0,3098	43,78	—
32	0,3555	43,51	—	40	0,3001	39,97	1,08
33	0,3134	43,40	—	41	0,3101	26,54	5,43

Diese Ergebnisse zeigen, daß das erhaltene Produkt der Verbindung PbBr_2 entspricht.

1. Wenn eine Bleinitratlösung mit Kaliumbromid gefällt wird. In diesem Falle hängt die Zusammensetzung des Niederschlags nicht davon ab, ob das Fällungsmittel aus neutralen oder salpetersauren Lösungen geschieht; ob man Bleinitrat mit Kaliumbromid oder mit Bromwasser-

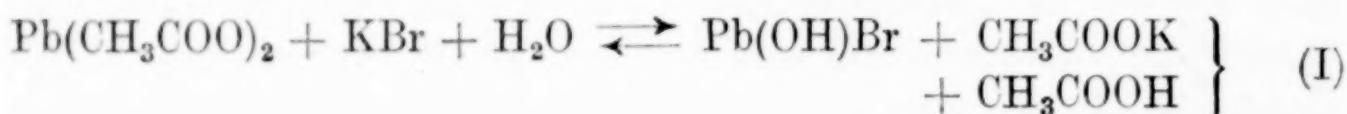
stoffsäure fällt oder ob die Lösungen verdünnter oder konzentrierter sind usw.

2. Wenn eine stark mit Salpetersäure angesäuerte Bleiacetatlösung mit Kaliumbromid gefällt wird.

Wird aber eine Bleinitratlösung, welche beträchtliche Mengen Alkaliacetat enthält, mit Kaliumbromid gefällt (vgl. Versuche 40 und 41), so entspricht die Zusammensetzung des Niederschlags entweder der Verbindung Pb(OH)Br , oder einem Gemisch von Pb(OH)Br und PbBr_2 .

Dritte Versuchsreihe.

Die Tatsache, daß bei der Reaktion zwischen Bleiacetatlösung und Bromionen die Verbindung Pb(OH)Br entsteht, war unerwartet. Zu ihrer Erklärung könnte man annehmen, daß der Vorgang nach der Gleichung



verläuft, das heißt, daß er auf der Hydrolyse des Bleiacetats beruht. Gegen diese Annahme sprechen aber die folgenden Tatsachen. N. LÖFMAN¹⁾ fand, daß die Hydrolyse des Bleiacetats gering ist. Andererseits zeigten unsere Versuche, daß die Verbindung Pb(OH)Br auch bei gewöhnlicher Temperatur und aus stark essigsauren Lösungen entsteht.

Zur Aufklärung dieser Tatsache führten wir folgende Versuche aus:

1. Es wurden neutrale Lösungen von Bleiacetat und Kaliumbromid gemischt, und nachdem der Fällungsvorgang vollendet war, prüften wir die Reaktion der klaren Flüssigkeit. Es hat sich gezeigt, daß sie stark sauer gegen Lackmus und auch gegen Methylorange reagiert.

2. Quantitative Versuche wurden auf folgende Weise gemacht. Eine gewogene Menge reines Bleiacetat wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit einer bestimmten Menge Kaliumbromidlösung gefällt. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag filtriert, sorgfältig ausgewaschen und das Filtrat mit n-NaOH bei Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Es wurden dabei zwei Punkte bestimmt: a) Punkt a, bei welchem die klare Lösung sich zu trüben anfängt und b) Punkt b, bei welchem das Phenolphthalein alkalische Reaktion zeigt.

¹⁾ N. LÖFMAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 107 (1919), 241.

In Tabelle 5 sind die Resultate dieser Versuche angegeben.

Die Zahlen von der letzten Spalte dieser Tabelle sind nach der Gleichung (I) berechnet. Wie man aus der Tabelle ersieht, ist die Übereinstimmung der Zahlen von den letzten zwei Spalten ziemlich gut. Daraus könnte man schließen, daß die Reaktion wirklich nach der Gleichung (I) verläuft. Aber wie erwähnt, steht diese Annahme in Widerspruch mit den Tatsachen. Eine Möglichkeit, tiefer in die Frage einzudringen, bieten die Zahlen der Spalten a und b.

Tabelle 5.

Nr.	Fällungslösung		Fällungs- mittel		n-NaOH in cm ³		Gef. CH ₃ COOH in g		Ber. CH ₃ COOH in g
	Pb(CH ₃ COO) ₂ 3 H ₂ O in g	H ₂ O in cm ³	KBr in g	H ₂ O in cm ³			nach	nach	
					a	b	a	b	
42	5,000	200	5	100	11,75	13,35	0,7054	0,8014	0,7919
43	10,000	200	5	100	21,70	26,60	1,3027	1,5968	1,5839
44	5,000	400	5	100	10,74	13,25	0,6447	0,7954	0,7919
45	10,000	400	5	100	19,35	26,45	1,1616	1,5877	1,5839

Punkt a entspricht unzweifelhaft der Neutralisation der im Filtrat befindlichen freien Säure. Was Punkt b betrifft, so entspricht er einer Reaktion zwischen dem Natriumhydroxyd und dem in derselben Lösung enthaltenen Bleisalz. Die Versuche zeigen, daß bei dieser Reaktion schwer lösliche Stoffe entstehen und daß der Vorgang so verläuft, als wäre das gelöste Bleisalz einbasisch. Es entsteht nun die Frage, was für eine Zusammensetzung dieses Salz besitzt. Die wahrscheinlichste Antwort, die man auf Grund unserer Versuche auf diese Frage geben kann, ist die folgende: Das in der Lösung vorhandene Bleisalz besitzt die Zusammensetzung Pb(CH₃COO)Br. Diese Verbindung tritt bei der Neutralisation in folgende Reaktion ein:



Nach dieser Auffassung muß der bei diesen Umständen entstandene Niederschlag aus Pb(OH)Br bestehen. Unsere Analysen über die Produkte dieses Vorgangs haben diese Schlußfolgerung bestätigt.

IV. Darstellung der Verbindung Pb(CH₃COO)Br.

Es folgt aus dem oben Gesagten, daß der besondere Verlauf der Reaktion zwischen Bleiacetat und Bromionen auf die Eigen-

schaften der Verbindung $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$ zurückzuführen ist. Es war also von Interesse, dieses Salz rein darzustellen und seine Eigenschaften kennen zu lernen.

Wie erwähnt, ist diese Verbindung von L. CARIUS dargestellt worden. Eine Bestätigung seiner Angaben fanden wir aber nicht. Außerdem schienen uns seine Darstellungsmethoden nicht ganz zweckmäßig.

Bei unseren Versuchen, dasselbe Salz darzustellen, gingen wir von folgenden Erwägungen aus. Da das Bleihydratbromid auch in Gegenwart von verhältnismäßig großen Mengen Essigsäure entsteht, so war es sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß es von der Essigsäure wenigstens teilweise, in $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$ verwandelt wird. Und wenn diese Verbindung bei gewöhnlichen Bedingungen nicht isoliert werden kann, so ist das darauf zurückzuführen, daß sie sehr leicht hydrolytisch gespalten wird. Deswegen wurden unsere Versuche unter solchen Bedingungen ausgeführt, bei welchen eine Hydrolyse möglichst ausgeschlossen war.

1. 10 g Bleihydratbromid wurden mit 5 cm³ Eisessig gut gemischt, einige Tage in einem Vakuumexsikkator über Natronkalk und unter vermindertem Druck stehengelassen und schließlich noch einige Tage ebenso unter vermindertem Druck und über konzentrierter H_2SO_4 getrocknet. Der auf diese Weise erhaltene Stoff riecht ganz schwach nach Essigsäure. Seine Analyse ergab die Zahlen unter Nr. 46 in Tabelle 6.

2. 10 g Bleihydratbromid wurden mit 5 cm³ Eisessig gut gemischt und wie unter 1. beschrieben, verarbeitet. Nach der Entfernung der überschüssigen Essigsäure setzten wir zum Rückstande noch 3 cm³ Eisessig und evakuierten wiederholt über Natronkalk. Dann wurde auch zum drittenmal Eisessig zugesetzt und nach sorgfältigem Trocknen im Vakuumexsikkator über konzentrierter H_2SO_4 wurde das Präparat analysiert. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 6 unter Nr. 47 angegeben.

Tabelle 6.

Nr.	Einwage		AgBr in g	PbSO ₄ in g	Br in g	Pb in g	Br in %	Pb in %	OH in %
	für Brom- bestimmung	für Blei- bestimmung							
46	0,2540	0,2534	0,1452	0,2383	0,0618	0,1560	24,33	61,95	1,11
47	0,2512	0,2510	0,1405	0,2224	0,0598	0,1519	23,80	60,54	0,02
48	0,2500	0,2517	0,1567	0,2494	0,0667	0,1704	26,67	67,72	5,37

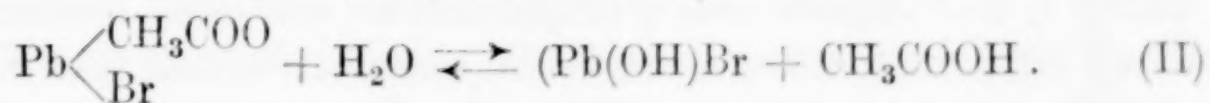
Berücksichtigt man, daß die theoretische Zusammensetzung von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$ ist: $\text{Pb} = 59,86\%$; $\text{Br} = 23,09\%$ und $\text{OH} = 0,00\%$, so folgt aus diesen Angaben, daß das Präparat, welches bei den Bedingungen des Versuchs Nr. 46 entstanden war, nach seinem Blei- und Bromgehalt der Verbindung $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$ nahesteht und daß das unter den Bedingungen des Versuchs Nr. 47 entstandene Präparat ziemlich gut derselben Verbindung entspricht.

Um das Verhalten von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$ gegen Wasser zu prüfen, führten wir noch den folgenden Versuch aus. 5 g von dem Präparat Nr. 47 wurden in einem Becherglas mit 500 cm^3 Wasser gemischt und 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Die Substanz hat sich nicht vollständig aufgelöst. Die Abscheidung wurde filtriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen, bei 60° getrocknet und analysiert. Die gefundenen Resultate sind in Tabelle 6 unter Nr. 48 angegeben. Es ergibt sich aus diesen Angaben, daß das unter diesen Umständen entstandene Produkt der Verbindung $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$ entspricht. Es folgt also daraus, daß das Bleiacetatbromid hydrolytisch gespalten wird und daß die dabei entstehende wasserunlösliche Substanz Bleihydratbromid ist.

Um den Grad der Hydrolyse ungefähr festzustellen, titrierten wir im Filtrat des Präparats Nr. 48 die freie Essigsäure. Es ergab sich, daß beim Lösen von 5 g Bleiacetatbromid in 500 cm^3 Wasser bei gewöhnlicher Temperatur etwa 46% des Salzes hydrolysiert werden.

Alle diese Angaben führen zum folgenden Bild hinsichtlich des Mechanismus der in Frage kommenden Fällungsvorgänge. Beim Zusatz von Bromionen zu der Bleiacetatlösung bilden sich die Kationen PbBr' , welche mit den Ionen $\text{CH}_3\text{COO}'$ die Moleküle $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$ bilden. Oder man kann sich die Entstehung desselben Salzes auch auf folgende Weise denken. In der neutralen oder essigsauren Lösung von Bleiacetat sind die Kationen $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})'$ vorhanden, welche mit den Bromanionen die Moleküle $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$ bilden. Unsere weiteren Versuche sprechen mehr zugunsten der ersten Annahme.

Ist einmal diese Verbindung entstanden und sind die Bedingungen zu ihrer Hydrolyse günstig, so erfolgt die folgende Reaktion:



Auf diese Weise wird es klar, warum bei der Reaktion zwischen neutralen oder essigsauren Lösungen von Bleiacetat und Bromionen

die Verbindung Pb(OH)Br entsteht. Die Tatsache, daß beim Zusatz von Alkalibromidlösung zu einer stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Bleiacetat nicht Pb(OH)Br , sondern PbBr_2 sich niederschlägt, wird auch klar, wenn man berücksichtigt, daß in solcher Lösung die Bedingungen zur Hydrolyse nicht günstig sind, und daß wegen des Umsatzes $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2 + \text{HNO}_3 = \text{Pb(NO}_3)_2 + 2\text{CH}_3\text{COH}$ in solcher Lösung die Eigenschaften des Bleinitrats überwiegen. Ebenso ist die Entstehung von PbBr_2 auf einen Mangel von günstigen Bedingungen zur Hydrolyse zurückzuführen, wenn zu einer Bleiacetat-lösung ein Überschuß von Bromwasserstoffsäure hinzugefügt wird.

V. Fällungsvorgänge, an welchen PbBr_2 teilnimmt.

Mit dieser Versuchsreihe bezweckten wir, die chemische Natur der Stoffe festzustellen, welche bei der gegenseitigen Einwirkung von Bleibromid einerseits und Kaliumacetat, Kaliumchlorid-, Salzsäure- oder Kaliumjodidlösung andererseits entstehen. Es wurden für diese Versuche eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Bleibromid und Lösungen der obenerwähnten Stoffe mit bekannter Konzentration benutzt. Die Fällungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Zum bestimmten Volumen der Lösung von Bleibromid wurde tropfenweise ein bestimmtes Volumen von dem betreffenden Fällungsmittel zugesetzt, die Mischung über Nacht stehengelassen, dann filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, bei $50-60^\circ$ getrocknet und analysiert.

1. Das Produkt der Reaktion zwischen Bleibromid und Kaliumacetat.

Zur Feststellung der chemischen Natur dieses Produktes wurden 4 Präparate bei folgenden Versuchsbedingungen dargestellt: je 400 cm^3 der gesättigten Bleibromidlösung wurden gefällt: 1. mit 100 cm^3 n-Lösung von Kaliumacetat; 2. mit 100 cm^3 0,5 n-Lösung von Kaliumacetat; 3. mit 100 cm^3 0,2 n-Lösung und 4. mit 100 cm^3 0,1 n-Lösung von Kaliumacetat.

Bei sämtlichen Versuchen fing die Niederschlagsbildung noch während des Zusatzes des Fällungsmittels an. Die Niederschläge waren im Anfang amorph, wandelten sich aber schnell zum Kristallzustand um.

Die Resultate der quantitativen Untersuchung dieser Präparate sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7.

Nr.	Br in %	OH in %
49	26,46	5,32
50	26,40	5,50
51	26,46	5,40
52	26,35	5,29

Aus diesen Angaben geht unzweifelhaft hervor, daß aus Bleibromid und Kaliumacetatlösungen die Verbindung $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$ entsteht, ganz abgesehen davon, ob die Fällung mit konzentrierteren oder verdünnteren Lösungen von Kaliumacetat vorgenommen wird.

2. Produkte, welche bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen Bleibromid und Chlorionen entstehen.

Für diese Versuchsreihe wurden 6 Präparate dargestellt, in dem zu je 400 cm^3 von der gesättigten Bleibromidlösung die folgenden Fällungsmittel zugesetzt wurden: 1. 100 cm^3 n-Kaliumchloridlösung; 2. 100 cm^3 0,5 n-Kaliumchloridlösung; 3. 100 cm^3 0,2 n-Kaliumchloridlösung; 4. 100 cm^3 n-Salzsäure; 5. 100 cm^3 0,5 n-HCl und 6. 100 cm^3 0,2 n-HCl.

Die Präparate stellen kristallinische Stoffe dar. Ihr Bleigehalt wurde als Bleisulfat bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8.

Nr	Pb in g	Pb in %
53	0,1682	66,07
54	0,1626	65,04
55	0,1306	64,38
56	0,1859	66,63
57	0,1711	65,20
58	0,1293	63,86

Man sieht aus dieser Tabelle, daß der Bleigehalt der Präparate verschieden ist und hängt erstens von der Konzentration des Fällungsmittels und zweitens von seiner chemischen Natur ab.

Zur Bestimmung der Menge von Chlor und von Brom wurde auf zweierlei Weise verfahren: 1. Die Halogenionen von der Lösung des abgewogenen Präparats wurden mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag quantitativ verarbeitet und gewogen. Hierauf wurde durch Erhitzen im Chlorstrome das Bromsilber in Chlorsilber verwandelt, gewogen und aus diesen Angaben die Menge des Chlors und des Broms berechnet.

2. Die beiden Halogene wurden mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag quantitativ verarbeitet und gewogen. Aus diesen Angaben sowie aus den Angaben über den Bleigehalt des betreffenden Präparats wurde die Menge des Chlors und des Broms berechnet.

Da wir nach dem zweiten Verfahren befriedigendere Resultate erhielten, deswegen sind in Tabelle 9 nur die auf diese Weise erhaltenen Zahlen angegeben.

Tabelle 9.

Nr.	Cl in %	Br in %	Pb in %	Summe
53	13,63	20,26	66,07	99,96
54	12,00	23,13	65,04	100,17
55	11,19	24,46	64,38	100,03
56	14,61	19,24	66,68	100,53
57	12,52	22,08	65,20	99,80
58	10,55	25,49	63,86	99,90

Die Zahlen aus dieser Tabelle zeigen: 1. daß die Menge des Chlors, des Broms und des Bleis von den Versuchsbedingungen, bei welchen das Präparat dargestellt worden ist, abhängt; 2. Präparate, welche aus Bleibromid und Kaliumchlorid dargestellt sind, unterscheiden sich nach ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von denjenigen, welche aus Bleibromid und Salzsäure dargestellt sind. 3. Die Zusammensetzung der Präparate hängt hauptsächlich von der Konzentration des Fällungsmittels ab, und zwar nimmt die Menge von Chlor und von Blei ab und die Menge des Broms zu, mit der Verdünnung des Fällungsmittels, bezüglich mit der Abnahme der Menge des Fällungsmittels. 4. Berücksichtigt man, daß die theoretischen Werte für $\text{PbBrCl}:\text{Pb} = 64,23\%$; $\text{Br} = 24,78\%$ und $\text{Cl} = 10,99\%$ sind, so folgt noch aus der Tabelle 9, daß die dargestellten Präparate nicht bestimmten Verbindungen entsprechen. Nur das Präparat 58 steht nach seiner Zusammensetzung sehr nahe der Verbindung PbBrCl , aber es scheint, daß das nur ein Zufall ist.

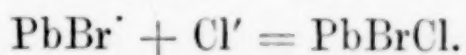
3. Die Reaktion zwischen Bleibromid und Kaliumjodid.

Es wurden noch Versuche gemacht, die chemische Natur der Stoffe festzustellen, welche aus Bleibromid und Kaliumjodid entstehen. Für diesen Zweck haben wir 6 Präparate dargestellt, wobei je 500 cm^3 gesättigte Lösung von PbBr_2 mit verschiedenen konzentrierten Lösungen von Kaliumjodid gefällt wurden. Die Analyse dieser Präparate hat gezeigt, daß sie alle aus reinem Bleijodid (PbJ_2)

bestehen. Es folgt daraus: Wenn Bleibromid mit Kaliumjodid gefällt wird, so ist, abgesehen von den Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe, das Produkt einheitlich und entspricht der Verbindung PbJ_2 .

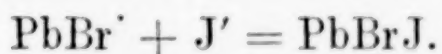
Die Erklärung der Tatsache, daß bei der Reaktion zwischen Bleibromid und Kaliumacetat die Verbindung Pb(OH)Br entsteht, ist von unserem Standpunkt aus die folgende: Die Lösung von Bleibromid enthält die Kationen PbBr' , welche mit den Anionen $\text{CH}_3\text{COO}'$ von der Kaliumacetatlösung die Verbindung $\text{Pb(CH}_3\text{COO)Br}$ bilden. Dieses Salz wird durch Hydrolyse in Pb(OH)Br umgewandelt.

Die Kationen PbBr' von der Bleibromidlösung treten mit Chlorionen in folgende Reaktion ein:



Das Produkt dieses Vorganges ist aber nicht ganz einheitlich, weil sich der Vorgang $\text{PbBrCl} + \text{Cl}' = \text{PbCl}_2 + \text{Br}'$ in Gegenwart von Cl' abspielt, wenn auch nicht in beträchtlichem Maße.

Die Kationen PbBr' bedingen vielleicht auch den Fällungsvorgang



In Gegenwart von Jodionen besteht aber der Niederschlag aus reinem PbJ_2 , weil das Löslichkeitsprodukt des Bleijodids wahrscheinlich viel kleiner ist als dasjenige des PbBrJ .

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei Fällungsvorgängen, bei welchen Bromverbindungen des Bleis entstehen, Reaktionsprodukte auftreten, welche entweder ganz einheitlich sind oder ein Gemisch darstellen; z. B. erhält man beim Fällern von Bleiacetat mit Alkalibromiden, oder von Bleibromid mit Kaliumacetat, die einheitliche Substanz Pb(OH)Br ; beim Fällern von Bleinitrat mit Alkalibromiden ist der Niederschlag auch einheitlich und besteht aus PbBr_2 . Wird aber Bleiacetat mit Alkalibromid in Gegenwart von nicht zu großen Mengen Salpetersäure gefällt, so besteht der Niederschlag aus Pb(OH)Br und PbBr_2 ; wenn Bleibromid mit einem Überschuß von Kaliumchlorid gefällt wird, so besteht der Niederschlag aus PbBrCl und PbCl_2 usw.

Diese Tatsachen stehen unzweifelhaft in Zusammenhang mit den Löslichkeitsprodukten der eben erwähnten Substanzen. Wir verfügen nicht über vollständige Angaben über ihre Löslichkeitsprodukte, aber unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß je größer der Löslichkeitsunterschied der bei einer gegebenen Reaktion möglichen

Produkte ist, um so leichter ein einheitliches Produkt entsteht und umgekehrt; z. B. bei der gegenseitigen Einwirkung von Bleibromid und Kaliumjodid besteht der Niederschlag aus PbJ_2 , weil seine Löslichkeit bedeutend geringer ist als diejenige des PbBrJ ; bei der Reaktion zwischen Bleiacetat und Alkalibromiden wird Pb(OH)Br niedergeschlagen, weil seine Löslichkeit etwa 100 Mol kleiner ist als diejenige des PbBr_2 usw. Eine Mittelstellung nimmt in dieser Beziehung der Fällungsvorgang ein, welcher zwischen PbBr_2 und KCl verläuft.

Die obige Erklärung dieser Tatsachen macht andere Annahmen wie z. B. Mischkristallbildung, Adsorption usw. überflüssig.

Sofia (Bulgarien), Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1930.
